Ueber Methylierungsprodukte des Pseudo- oder 9-Oxy-brucins

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Hans-Günther Boit

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1940
Tag der Promotion: 18. September 1940

Jena 1940

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

N 45

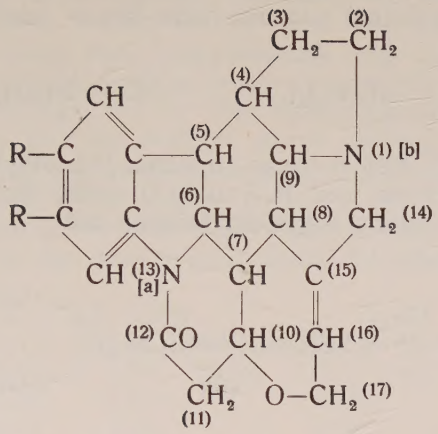
Referenten: Prof. Dr. H. Leuchs
Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

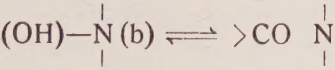
https://archive.org/details/IA41548012_0098



Strychnin (R = H) und Brucin (R = CH_3O)
nach H. Leuchs [1]).

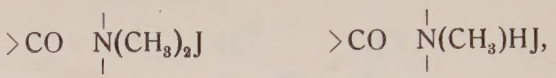
Während das wenig basische Pseudo- oder 9-Oxy-strychnin, $C_{21}H_{22}O_3N_2$, nicht mit Methyljodid reagiert, konnten R. Robinson und B. K. Blount [2]) durch Umsetzung des ps-Strychnin-methyläthers mit Methyljodid einen Stoff $C_{23}H_{27}O_3N_2J$ erhalten, den sie für das Jodmethylat dieses Äthers hielten. H. Leuchs und Mitarbeiter [3]) [4]) wiesen jedoch darauf hin, daß der Körper kein Methoxyl, wohl aber zwei N-Methyl-Gruppen enthält, und sie isolierten aus den Reaktionsprodukten ein weiteres methoxylfreies Salz, das sich als Hydrojodid einer tertiären Base $C_{22}H_{24}O_3N_2$ erwies, die von Robinson und Blount auf anderem, weiter unten beschriebenem Wege dargestellt worden war.

Da nun ps-Strychnin nach den beiden Formeln

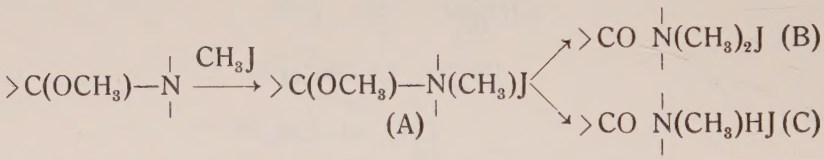


1) B. 65, 1232 (1932).
2) Journ. chem. Soc. London 1932, 2305.
3) B. 70, 1701 (1937).
4) B. 70, 2455 (1937).

reagieren kann, wie einerseits die Bildung des Methyläthers und andererseits die Bildung eines N-Nitroso-Derivates beweist, leiten sich das Jodmethylat und das Hyrojodid bzw. die zugrundeliegende Base offenbar von der Imino-keton- oder sek.-Form ab:



sind daher als N-Methyl-sek.ps-strychnin-jodmethylat bzw. -hydrojodid zu bezeichnen, und H. Leuchs [4]) stellte für den Mechanismus der Methylierung folgendes Schema auf:



Danach lagert zunächst der Methyläther am Stickstoff Methyljodid an, und das entstehende Jodmethylat des Äthers (A) geht z. Tl. unter Methylwanderung in das N-Dimethyl-Salz (B) über; der nicht umgelagerte Anteil wird bei der Aufarbeitung verseift, und unter Wanderung des Wasserstoffatoms vom Sauerstoff zum Stickstoff entsteht das Hydrojodid der N-Monomethyl-Base (C). Eine primäre Wanderung der Methylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff unter Bildung der N-Monomethyl-Base (N-Methyl-sek.ps-strychnin):

ist nicht wahrscheinlich, da diese Base kein Methyljodid anlagert und so kein N-Dimethyl-Salz entstehen könnte. Die Methylierung gelingt jedoch mittels Dimethylsulfats; sie führt zu einem quartären Salz, das nach der Behandlung mit Perchlorsäure identisch ist mit dem N-Methyl-sek.ps-strychnin-methylperchlorat [4]).

Bei der Umsetzung des ps-Brucin-methyläthers mit Methyljodid liegen die Verhältnisse völlig analog; aber auch das ps-Brucin ($C_{23}H_{26}O_5N_2$) selbst setzt sich — im Gegensatz zum ps-Strychnin — mit siedendem Methyljodid um, wie H. Leuchs und K. Teßmar [5]) fanden. Sie erhielten dabei überwiegend N-Methyl-

5) B. 72, 965 (1939).

sek.ps-brucin-hydrojodid, $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot HJ$, neben sehr wenig N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat, $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot CH_3J$, und einer kleinen Menge eines anderen Jodmethylats, das in Methanol wesentlich leichter löslich ist als jenes und daraus in derben sechsseitigen Tafeln vom Schmelzbereich 205—215° kristallisiert, während das N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat unter denselben Bedingungen verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 218—219° bildet. Das 205—215°-Jodmethylat wurde irrtümlich als Isomeres des N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylats angesehen, obwohl es nach der N-Methyl-Bestimmung eindeutig nur e i n solches Methyl enthält. Die gefundenen Analysenwerte stimmen jedoch leidlich mit den für das Brucin-jodmethylat berechneten überein:

$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot CH_3J$ (536)							
Ber.	C 53,73;	H 5,41;	$(OCH_3)_2$	11,57;	$N(CH_3)_1$	2,80
Gef.	C 53,24;	H 5,58;	OCH_3	10,5;	NCH_3	2,86
	52,58;	5,22;		10,96;		2,9
	52,6;	5,35;		10,9;		

Bevor der Irrtum in der Auswertung der Analyse erkannt war, führte ich mit dem vermeintlich neuen Jodmethylat mehrere Reaktionen durch, die den Zweck hatten, die Verschiedenheit dieses Stoffes von dem N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat aufzuzeigen. Nachdem die Identität mit Brucin-jodmethylat wahrscheinlich geworden war, wurden die Ergebnisse der Umwandlungen mit denen beim Brucin-jodmethylat verglichen: es zeigte sich weitgehende Übereinstimmung. Auffällig war die Verschiedenheit der Schmelzpunkte: Während das Brucin-jodmethylat aus Methanol in feinen 5- und 6-seitigen Blättchen vom Schmelzpunkt 281—285° (unter Zersetzung, nach Sintern) kristallisiert, bildet das fragliche Jodmethylat unter gleichen Bedingungen derbe 6-seitige Tafeln, die auch nach mehrfacher Umkristallisation von 205—215° harzig schmelzen, dann langsam aufschäumen und gegen 280° in ein dünnflüssiges Harz übergehen. Wegen dieser Abweichung könnte man an eine Verunreinigung durch Mischkristallbildung mit N-Methyl-sek.ps-brucin-hyrojodid denken; dadurch wäre auch der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoff-Wert erklärlich.

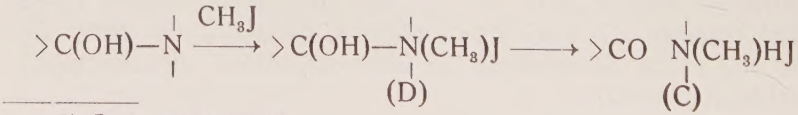
Das aus dem Jodmethylat mit Perchlorsäure dargestellte Methylperchlorat bildete wie das Brucin-methylperchlorat domatische Prismen, die nach mehrmaliger Umkristallisation unter Zusatz von etwas Silberacetat bei 295° schmolzen (Brucin-methylperchlorat ebenso).

Bei der katalytischen Hydrierung nahm das Jodmethylat zwei Äquivalente Wasserstoff auf; das Hydrierungsprodukt kristallisierte aus Wasser in lanzettähnlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 295° nach starkem Sintern bei 250°, während das Dihydrobrucin-jodmethylat nach H. Leuchs und A. Dornow [6]) aus Wasser in derben Nadeln kommt, die sich weiter in sägeartige Gruppierungen von Oktaedern verwandeln und gegen 245° harzig schmelzen. Durch Umsetzung mit Perchlorsäure entstand das Dihydro-methylperchlorat: lange flache, in der Mitte z. Tl. verdickte Bipyramiden vom Schmelzpunkt 208—212°.

Die Behandlung des Jodmethylats mit Natriummethylat-Lösung führte zu einem Jodmethylat, das zwar in Kristallform und Löslichkeit mit dem Ausgangssalz übereinstimmte, jedoch im Schmelzpunkt verschieden war: dieser lag bei 286—288° (nach Sintern). Hier tauchten zuerst Zweifel über die Reinheit des fraglichen Jodmethylats auf, die schließlich zur Aufklärung des erwähnten Irrtums führten. Es zeigte sich dann, daß aus der methanolischen Lösung einer Mischung gleicher Teile Brucin-jodmethylat und N-Methyl-sek.ps-brucin-hydrojodid derbe 6-seitige Tafeln vom Schmelzpunkt 205—215° (unter Zersetzung) kristallisieren.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob das Brucin-jodmethylat bei der Umsetzung von ps-Brucin mit Methyljodid gebildet wird (etwa durch Reduktion von entstandenem ps-Brucin-Derivat durch vorhandenen Jodwasserstoff), oder ob das verwendete ps-Brucin durch Brucin verunreinigt war, denn ich isolierte das 205—215°-Jodmethylat auch bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte von ps-Brucin-methyläther und Methyljodid, wobei der Äther aus rohem, aus Chloroform kristallisiertem ps-Brucin dargestellt war. Ich setzte daher reines ps-Brucin, das weiter mit Ammoniak aus essigsaurer Lösung heiß gefällt und heiß abgesaugt war und den vorschriftsmäßigen Schmelzpunkt (268°) hatte, mit Methyljodid um und stellte fest, daß dabei kein Brucin-jodmethylat gebildet wurde.

Wie erwähnt, entsteht bei der Umsetzung von ps-Brucin mit Methyljodid vorwiegend N-Methyl-sek.ps-brucin-hyrojodid. Dessen Bildung kann nach H. Leuchs durch folgendes Reaktionsschema ausgedrückt werden [5]):



6) B. 68, 2234 (1935).

Danach entsteht zunächst durch Anlagerung von Methyljodid an die Base das ps-Brucin-jodmethylat (D), das unter Wanderung des Wasserstoffatoms in das N-Methyl-sek.ps-brucin-hydrojodid (C) übergeht. Die Bildung des gleichzeitig in geringer Menge entstehenden N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylats dürfte dann so zu erklären sein, daß ein Teil des ps-Brucin-jodmethylats (D) vor der Umlagerung verätherт wird und der entstehende Methyläther (A) sich unter Methylwanderung in das quartäre Jodid (B) umwandelt:

$$\underset{(D)}{>C(OH)-\overset{|}{\underset{|}{N}}(CH_3)J} \longrightarrow \underset{(A)}{>C(OCH_3)-\overset{|}{\underset{|}{N}}(CH_3)J} \longrightarrow \underset{(B)}{>CO\ \overset{|}{\underset{|}{N}}(CH_3)_2J}$$

Es war nun von Interesse, festzustellen, ob Hydrojodid und Jodmethylat in dem gefundenen Verhältnis bereits bei der Methylierung entstehen, oder ob durch die Art der Aufarbeitung das Ausbeuteverhältnis zugunsten des einen oder des anderen Jodids verschoben wird, daß vielleicht nach der Methylierung ein einheitlicher Stoff vorliegt. Diese Frage konnte dadurch geklärt werden, daß man die Methylierungsprodukte einmal in Wasser, das andere Mal in absolutem Methanol löste und dann auf tertiäres und quartäres Salz hin untersuchte.

H. Leuchs und K. Teßmar [5]) haben die Aufarbeitung mit Wasser beschrieben. Ich konnte das Ergebnis bestätigen: es wurden etwa 97% Hydrojodid neben 3% Jodmethylat isoliert. Die Aufarbeitung mit absolutem Methanol brachte kein wesentlich anderes Ergebnis: 93—96% Hydrojodid und 4 —7% Jodmethylat. Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß bereits während der Methylierung die Bildung der beiden Jodide in dem gefundenen Verhältnis erfolgt.

Bei der Umsetzung des ps-Brucin-methyläthers mit Methyljodid erhielten H. Leuchs und K. Teßmar [5]) bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nach Behandlung mit Methanol wechselnde Mengen von Hydrojodid und Jodmethylat; letzteres jedoch stets in größerer Menge. Ich arbeitete den Versuch nach unter Verwendung von absolutem Methanol und erhielt rund 60% Jodmethylat und 40% Hydrojodid. Die Aufarbeitung nach Behandlung der Methylierungsprodukte mit Wasser führte hingegen zu dem umgekehrten Verhältnis, nämlich zu 60% Hydrojodid und 40% Jodmethylat. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die Reaktionsprodukte neben schon gebildetem Jodmethylat und Hydrojodid noch Äther-jodmethylat (A) enthalten, sofern die anfangs aufgezeichnete Reaktionsfolge zutreffend ist.

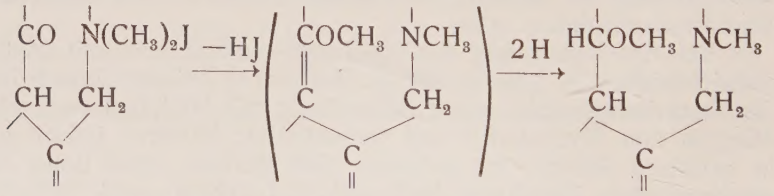
Auch das Dihydro-ps-brucin reagierte mit siedendem Methyljodid. Die Umsetzung verlief im wesentlichen gleichartig mit der des ps-Brucins: sie lieferte nach der Aufarbeitung mit Wasser 80% N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-hydrojodid und 20% N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-jodmethylat. Die Methylierung des Dihydro-ps-brucin-methyläthers mit Methyljodid ergab nach der Behandlung der Reaktionsprodukte mit Wasser jedoch fast nur quartäres Jodid.

Weiterhin untersuchte ich die Umsetzung des ps-Brucins mit Dimethylsulfat. In einem Falle erhitzte ich die Base mit Dimethylsulfat und verseifte letzteres durch Bariumcarbonat und Wasser; ich konnte danach 75% d. Th. an N-Methyl-sek.ps-brucin isolieren. Bei einem zweiten Versuch löste ich ps-Brucin in Dimethylsulfat und destillierte dieses dann im Vakuum ab; der Rückstand kristallisierte aus Methanol in Blättchen, die wahrscheinlich aus methylschwefelsaurem N-Methyl-sek.ps-brucin bestanden; mit Perchlorsäure lieferten sie das N-Methyl-sek.ps-brucin-perchlorat.

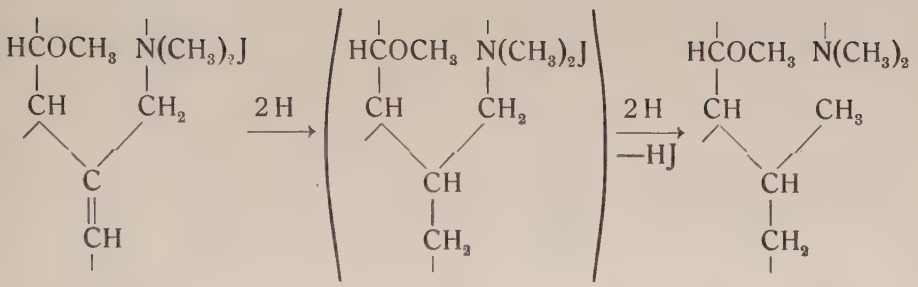
Das N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat war wie das analoge ps-Strychnin-Derivat der Ausgangsstoff für eine Reihe von Umsetzungen, die zur Spaltung des großen Ringes im sek.ps-Brucin-(bzw. sek.ps-Strychnin-)Molekül führten.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam erfährt das N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat, $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot CH_3J$, unter Abspaltung von Jodwasserstoff eine Methylwanderung vom Stickstoff zum Sauerstoff, während gleichzeitig 2 Atome Wasserstoff aufgenommen werden; es entsteht eine tertiäre Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$, wie durch folgende Teilformeln veranschaulicht wird [5]):

(9)

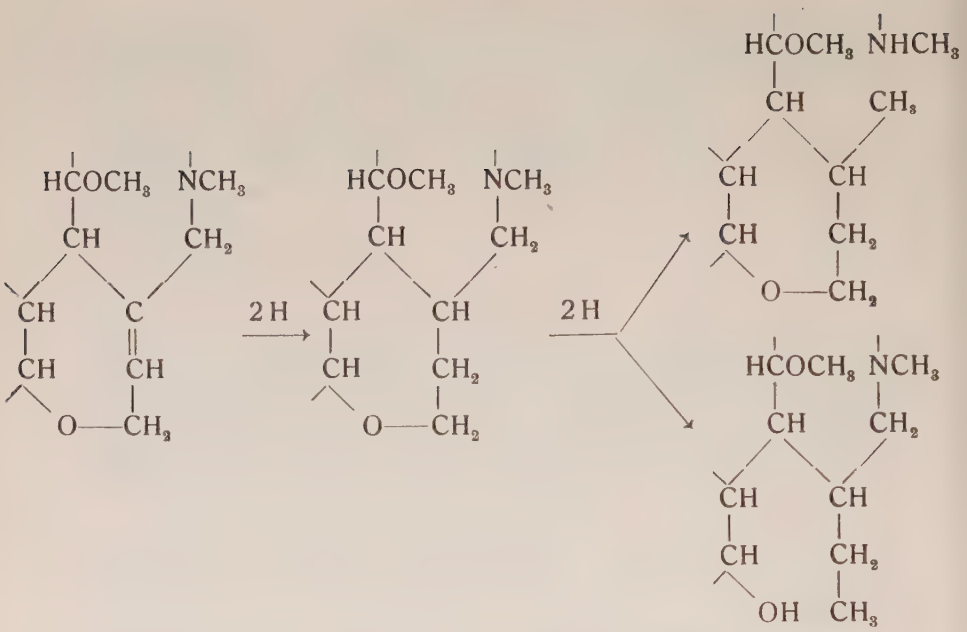


Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß die beiden Wasserstoffatome in 1, 4-Stellung addiert werden. Das Jodmethylat dieser Ätherbase, $C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot CH_3J$, nimmt bei der katalytischen Hydrierung vier Äquivalente Wasserstoff auf, von denen zwei zur Absättigung der Doppelbindung verbraucht werden, die restlichen zwei zur Emde-Spaltung zwischen dem b-Stickstoff-Atom und dem Kohlenstoffatom (14), so daß eine tertiäre Ätherbase $C_{26}H_{38}O_5N_2$ entsteht, die als Perchlorat abgeschieden werden kann [5]):



Ich untersuchte nun, wie sich die Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$ selbst bei der katalytischen Hydrierung verhält. Sie nahm wie ihr Jodmethylat glatt vier Äquivalente Wasserstoff auf; da aus der erhaltenen Lösung durch Ammoniak nur wenig Harz gefällt wurde, dampfte ich im Vakuum-Kolben ein und konnte das zurückbleibende basische Harz durch Behandlung mit Perchlorsäure zur Kristallisation bringen. Je nach deren Konzentration erhielt ich ein Mono- oder ein Diperchlorat, $C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot HClO_4$ bzw. $C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot 2HClO_4$, die wechselseitig ineinander übergeführt werden konnten. Da beide Salze noch die drei Methoxylgruppen der Ausgangsbase enthalten, ist anzunehmen, daß von den aufgenommenen vier Wasserstoffatomen zwei die C_{15}, C_{16}-Doppelbindung abgesättigt haben, während die beiden anderen entweder zur Emde-Spaltung oder zur reduktiven Öffnung der Äthergruppe (10)C—O—C(17) verbraucht worden sind (Formulierung s. S. 12). Falls eine Emde-Spaltung eingetreten ist, sollte eine sekundäre Base entstanden sein. Eine sekundäre Amino-Gruppe konnte ich jedoch nicht nachweisen; die Acetylierung der den Perchloraten zugrunde liegenden Base führte zu einem amorphen Körper, der nach dem Analysenergebnis ein Acetylderivat darstellt, wegen seiner basischen Natur aber wohl kein N-, sondern ein O-Acetyl-Derivat. Demnach ist es wahrscheinlich, daß die Hydrierung eine Aufspaltung der Äthergruppe bewirkt hat.

Um die den Perchloraten zugrunde liegende Base kristallisiert zu erhalten, wiederholte ich die Hydrierung und fällte die Base durch Natronlauge amorph. Nach vollständigem Trocknen wurde sie fein gepulvert, in absolutem Alkohol gelöst, Wasser zugefügt und eingeengt. Dabei kristallisierte ein kleiner Teil in Prismen vom Schmelzpunkt 172°, die jedoch nach der Analyse nicht der Formel $C_{25}H_{36}O_5N_2$, sondern der um zwei Wasserstoffatome ärmeren $C_{25}H_{34}O_5N_2$ entsprachen. In Übereinstimmung hiermit ge-

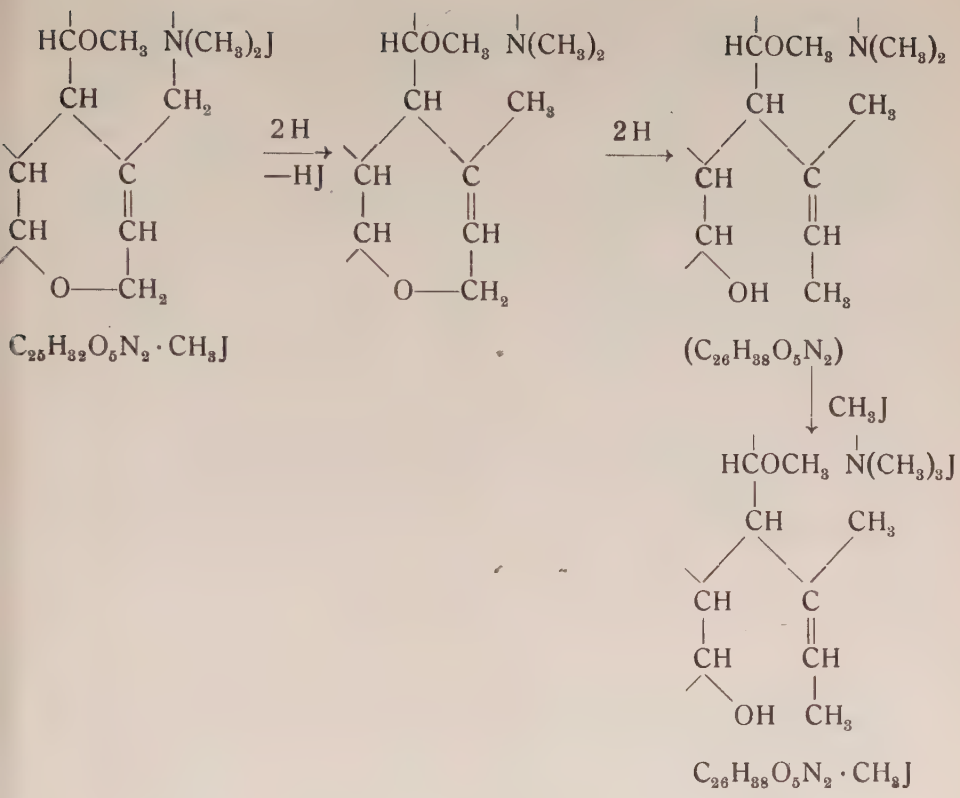


lang es nicht, das aus der Lösung des Perchlorats $C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot 2HClO_4$ durch Natronlauge gefällte Harz bei gleicher Behandlung zur Kristallisation zu bringen. Daraus ist zu schließen, daß die Hydrierung bei einem kleinen Teil der Ätherbase nur zur Absättigung der Doppelbindung geführt hat, während die Hauptmenge noch zwei weitere Wasserstoffatome aufgenommen hat.

Dieselbe Erscheinung hat H. Leuchs [7]) bei der entsprechenden Verbindung der ps-Strychnin-Reihe beobachtet: es wurden 7% der Dihydroverbindung isoliert, während die Hauptmenge vier Äquivalente Wasserstoff aufgenommen hatte; die Tetrahydroverbindung konnte jedoch nicht kristallisiert abgeschieden werden.

Ferner versuchte ich, durch Umsetzung des erwähnten Ätherbase-jodmethylats $C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot CH_3J$ mit Natriumamalgam eine Emde-Spaltung zu erzielen. Es entstand eine harzige tertiäre Base, die ich mittels Methyljodids in das Jodmethylat von der Zusammensetzung $C_{26}H_{38}O_5N_2 \cdot CH_3J$ überführte. Die Reaktion ist so zu deuten, daß zuerst eine Emde-Spaltung erfolgt, worauf die Äthergruppe (10)C—O—C(17) reduktiv aufgesprengt wird:

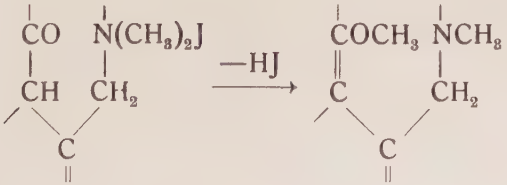
7) B. 71, 660 (1938).



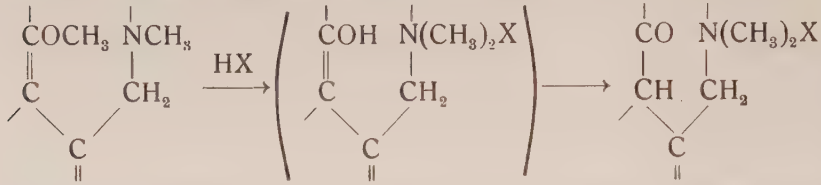
$C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot CH_3J$ $(C_{26}H_{38}O_5N_2)$ $C_{26}H_{38}O_5N_2 \cdot CH_3J$

Eine Hydrierung der C_{15}, C_{16}-Lückenbindung in 2. Phase ist weniger wahrscheinlich.

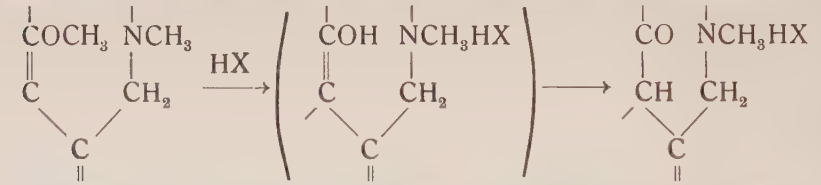
Bei der Behandlung des N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylats mit Natriummethylat-Lösung findet ebenfalls eine Methylwanderung vom Stickstoff zum Sauerstoff statt, jedoch ohne Aufnahme von Wasserstoff, so daß eine tertiäre Enolätherbase $C_{25}H_{30}O_5N_2$ entsteht [5]):



Durch Natriumamalgam wird die Enolätherbase in die um zwei Wasserstoffatome reichere Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$ übergeführt, indem die Enol-Doppelbindung abgesättigt wird oder 1, 4-Addition stattfindet [5]). Das N-Methyl-sek.ps-strychnin-jodmethylat verhält sich bei der Umsetzung mit Natriummethylat analog; beide Enolätherbasen unterscheiden sich jedoch in ihrem Verhalten gegen Säuren: während die der ps-Brucin-Reihe dabei eine Rückwanderung der Methylgruppe zum Stickstoff erfährt [5]):

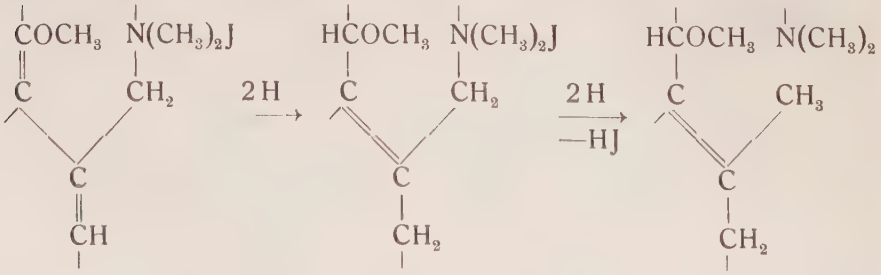


wird die Enolätherbase der ps-Strychnin-Reihe durch Säuren verseift, und es entstehen Salze des N-Methyl-sek.ps-strychnins:

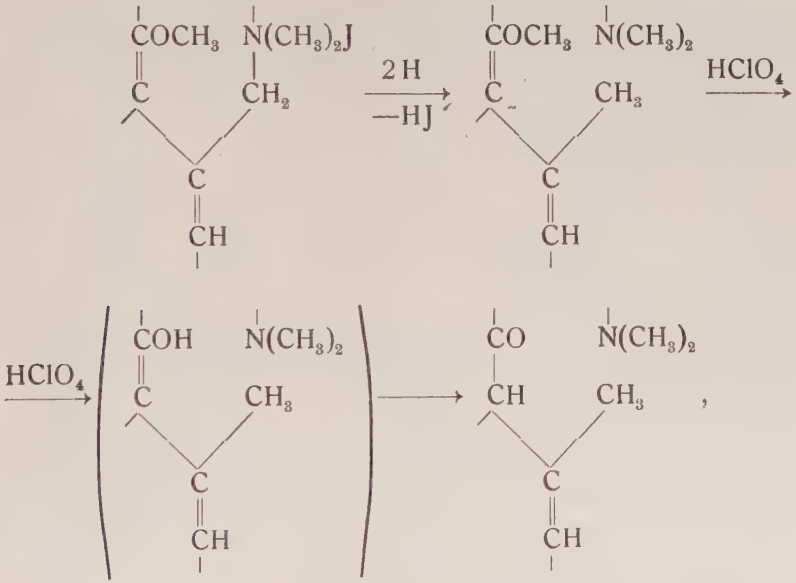


Auf diesem Wege haben R. Robinson und B. K. Blount [2]) aus N-Methyl-sek.ps-strychnin-jodmethylat zuerst das N-Methyl-sek.ps-strychnin dargestellt; die richtige Deutung der Reaktion stammt aber von H. Leuchs [4]).

Das Jodmethylat der Enolätherbase aus ps-Brucin, $C_{25}H_{30}O_5N_2 \cdot CH_3J$, nimmt bei der katalytischen Hydrierung vier Äquivalente Wasserstoff auf, wovon zwei zur Absättigung einer der beiden Doppelbindungen oder zur 1, 4-Addition an das konjugierte System verbraucht werden (für die letztere Annahme spricht die Passivität gegen weitere Einwirkung von Wasserstoff), die anderen zwei zur Emde-Spaltung [5]):



Dieselbe tertiäre Base ($C_{26}H_{36}O_5N_2$) entsteht wahrscheinlich auch bei der Behandlung mit Natriumamalgam. H. Leuchs und K. Teßmar [5]) isolierten ein basisches Harz, das, da es nicht kristallisierte, mit Methyljodid umgesetzt wurde, und das erhaltene Jodmethylat war identisch mit dem Jodmethylat der Base $C_{26}H_{36}O_5N_2$. Es war aber anzunehmen, daß die Amalgamreduktion nicht glatt verlaufen ist — die mangelnde Kristallisationsfähigkeit weist darauf hin —, und ich untersuchte deshalb die Reaktion noch einmal, verkürzte jedoch die Einwirkungsdauer des Amalgams. Bei Behandlung des entstandenen Harzes mit Perchlorsäure kristallisierte ein Teil in Prismen vom Schmelzpunkt 218°. Sie lieferten mit Ammoniak eine Base vom Schmelzpunkt 235°, die am Kohlenstoffatom (9) kein Methoxyl mehr trägt und nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{25}H_{32}O_5N_2$ besitzt. Sie ist vermutlich auf folgendem Wege entstanden:



indem das Jodmethylat zunächst eine Emde-Spaltung erfährt und die entstehende Enolätherbase durch die Behandlung mit Perchlorsäure verseift wird. Danach ist die tertiäre Base entstanden, die eigentlich bei der Emde-Spaltung des N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylats zu erwarten wäre. Bei energischerer Einwirkung von Natriumamalgam, wie sie H. Leuchs und K. Teßmar ausgeführt

haben, erfolgt offenbar auf die Emde-Spaltung eine Addition von zwei weiteren Wasserstoffatomen, wodurch die Ätherbase $C_{26}H_{36}O_5N_2$ entsteht.

Wegen seiner leichten Zugänglichkeit aus ps-Brucin oder dessen Methyläther erschien das N-Methyl-sek.ps-brucin, $C_{24}H_{28}O_5N_2$, geeignet für eine Reihe von Umsetzungen, die am Brucin und am ps-Brucin vorgenommen worden sind. Da es sich bei ihm um eine Base der sek.ps-Brucin-Reihe handelt, d. h. um einen Körper, in dem die Bindung vom Kohlenstoffatom (9) zum b-Stickstoffatom gelöst ist, war es von Interesse, festzustellen, inwieweit bei den Reaktionen Unterschiede gegenüber dem Verhalten des Brucins oder des ps-Brucins auftreten.

Bemerkenswert am N-Methyl-sek.ps-brucin — wie auch an der entsprechenden Verbindung der ps-Strychnin-Reihe — ist, daß sich die (9)-Keto-Gruppe bisher nicht hat nachweisen lassen, weder durch Clemmensen-Reduktion, noch durch Umsetzung mit Semicarbazid [4]) [5]). Auch die energische Oximierung der Base mit Hydroxylamin-chlorhydrat in Pyridin verlief negativ. Ebenso verhalten sich das N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat und sein Dihydro-Derivat: ich konnte in keinem Falle eine Umsetzung mit Semicarbazid erzielen.

Diese Passivität der Ketogruppe beruht offenbar auf sterischer Hinderung, denn es ist bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit von Ketogruppen durch benachbarte Alkylgruppen beeinträchtigt wird. So bleibt z. B. beim α-Isopropyl-α′-methylcyclohexanon die Semicarbazonbildung aus [8]), und eine solche Gruppierung läßt sich aus den Formeln der betrachteten Basen herauslesen; da hier in α, α′-Stellung ein Ring eingreift, ist eine noch stärkere Behinderung anzunehmen.

Argumente gegen das Vorhandensein der Ketogruppe lassen sich nicht angeben. Man könnte die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß die aus ps-Brucin oder dessen Methyläther bzw. ps-Strychnin-methyläther und Methyljodid entstehenden Stoffe: Jodmethylat und Hydrojodid, weiterhin eine intramolekulare Kondensation der CO-Gruppe mit einer CH_2-Gruppe unter Bildung eines neuen Ringes erfahren:

$$>CO + CH_2< \longrightarrow >C(OH)—CH< \text{ oder}$$

$$>CO + CH_2< \longrightarrow >C=C< + H_2O$$

8) A. Kötz und A. Michels, A. 350, 209 (1906).

Dagegen spricht das Verhalten der Jodmethylate gegen Natriummethylat; sie gehen dabei, wie oben ausgeführt worden ist, in tertiäre Enolätherbasen über, die eine durch Natriumamalgam hydrierbare Doppelbindung enthalten. Während diese Reaktion sich bei Annahme der Gruppierung $>CO\ \overset{|}{N}(CH_3)_2J$ in den Jodmethylaten zwanglos erklärt, wäre bei Vorliegen der Gruppierung $>C(OH)—CH<$ die Entstehung eines Enoläthers, die unter Spaltung der C, C-Bindung erfolgen müßte, unverständlich. Die Kondensation unter Wasserabspaltung ist noch weniger wahrscheinlich.

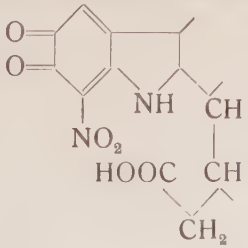
Endlich könnte man an das Vorliegen einer Äthergruppe denken; dem widersprechen aber Bildung und Umsetzungen der betrachteten Körper.

Als Reinigungsmethode für das N-Methyl-sek.ps-brucin fand ich die Umkristallisation aus wenig Methanol geeignet; die Base kristallisiert daraus in langen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 230—231°.

Die seit langem bekannte rote Farbreaktion, die Brucin mit Salpetersäure gibt, beruht auf einer Oxydation des Brucins unter Bildung eines ortho-Chinons, das als Bi-desmethyl-brucin zu bezeichnen ist:

Die gleiche Oxydation erfolgt durch Chromsäure; H. Leuchs und H. Seeger [9]) konnten das Chinon aus der salpetersauren wie auch aus der chromsauren Lösung des Brucins mit Perchlorsäure kristallisiert abscheiden.

Beim Erwärmen der salpetersauren Lösung wird das Chinon nitriert zum Nitrat des Nitrochinon-hydrats, dem sog. Kakothelin, indem gleichzeitig Öffnung der Lactamgruppe erfolgt:



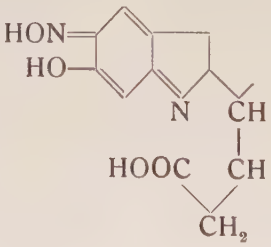
9) B. 71, 2023 (1938).

Analoge Umwandlungen erfahren viele Derivate des Brucins, so auch das ps-Brucin, und es war zu erwarten, daß sich auch das N-Methyl-sek.ps-brucin ähnlich verhalten würde.

Dementsprechend lieferte die Base mit 10-n Salpetersäure eine tiefrote Lösung des o-Chinons, aus der zwar — wie beim ps-Brucin [10]) mit Perchlorsäure nichts ausfiel, wohl aber mit Pikrinsäure das schwerlösliche rote Pikrat des Chinons, das vermutlich 1 Molekül Salpetrige Säure fest gebunden enthielt.

Als Derivat des Chinons stellte ich das Oxim dar, indem ich das Chinon in Chloroform aufnahm und mit salzsaurer Hydroxylamin-Lösung ausschüttelte; durch Einengen der salzsauren Schicht erhielt ich gelbgrüne Kristalle, die sich als Dichlorhydrat des Chinon-monoxim-hydrats, $C_{22}H_{25}O_6N_3 \cdot 2HCl$, erwiesen. Wegen der gelbgrünen Farbe ist für das Oxim auch die tautomere Formel eines Nitrosophenols

in Betracht zu ziehen, worauf H. Leuchs und Mitarbeiter [9]) bei dem gelbgrünen Chinonoxim-monoperchlorat aus Brucin hingewiesen haben. Dieses Salz enthält jedoch kein fest gebundenes Wasser, während ein Hydrat von rotvioletter Farbe erst bei höherer Temperatur entsteht, für das H. Leuchs und Mitarbeiter folgende chinoide Formulierung vorschlagen:

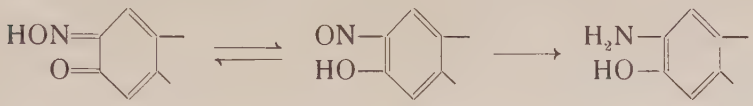


Es ist daraus zu schließen, daß sich in dem Chinonoxim-hydrat aus N-Methyl-sek.ps-brucin das Wassermolekül an anderer Stelle im Molekül befindet. Wie weiter unten beschrieben wird, weisen

10) H. Leuchs und H. Seeger, B. 72, 495 (1939).

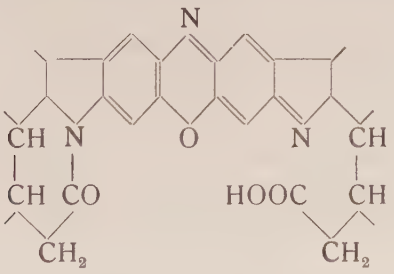
auch andere Chinon-Derivate einen höheren Gehalt an fest gebundenem Wasser auf als die entsprechenden Stoffe aus ps-Brucin und Brucin.

Die Reduktion des Chinonoxim-hydrats mit Zinn und 12-n Salzsäure führte zum Zinndichlorid-Doppelsalz des Amino-oxy-N-methyl-sek.ps-strychnin-dichlorhydrats, $C_{22}H_{25}O_4N_3 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$:



Hier liegt also das Anhydrid vor.

Eine andere Reduktion erfuhr das Chinonoxim-hydrat bei der Behandlung mit Zinkstaub und 2-n Perchlorsäure. Es entstand wie beim Chinonoxim aus Brucin eine farblose Lösung, die langsam durch Luftsauerstoff, schneller durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd oxydiert wurde unter Abscheidung eines blauvioletten Farbstoffes, der nach H. Leuchs und Mitarbeitern [9]) als Oxazin-Derivat zu deuten ist, indem sich bei seiner Entstehung zwei Moleküle Chinonoxim unter Reduktion kondensieren:



Schweflige Säure reduzierte das o-Chinon erwartungsgemäß zum o-Hydrochinon, das als Perchlorat abgeschieden wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dioxy-N-methyl-sek.ps-strychnin-hydrat-perchlorats, $C_{22}H_{26}O_6N_2 \cdot HClO_4$.

Beim Erwärmen der salpetersauren Chinon-Lösung erfolgte leicht Nitrierung, und es fiel auf Zusatz von Perchlorsäure das Nitrochinon-hydrat in guter Ausbeute. Das Salz bildet orangegelbe Kristalle, die beim Trocknen bei 100° und 15 mm rund 4 Moleküle Wasser verlieren; alsdann liegt das Nitrochinon-dihydrat-perchlorat, $C_{22}H_{23}O_8N_3 \cdot HClO_4 + H_2O$, vor. Im Hochvakuum

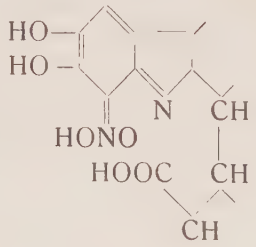
bei 100° wird ein weiteres halbes Molekül Wasser ausgetrieben, und es entsteht das Sesquihydrat, $C_{22}H_{23}O_8N_3 \cdot HClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ein solcher Wassergehalt ist bisher an keinem anderen Nitrochinon-hydrat beobachtet worden; hingegen fand ich, wie weiter unten beschrieben wird, bei anderen Nitrochinon-hydraten, die sich von der sek.-Form des ps-Brucins ableiten, daß auch sie ½ Molekül Wasser sehr fest gebunden halten. Es ist daher möglich, daß die CO-Gruppe (9) bei der Bindung des Wassers beteiligt ist.

Das Oxim des Nitrochinon-hydrats erhielt ich als sehr schwer lösliches Chlorhydrat in Form gelber Kristalle aus der salzsauren Lösung des Nitrochinon-hydrats und Hydroxylamin. Es hatte nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 100° die Zusammensetzung $C_{22}H_{24}O_8N_4 \cdot HCl$ des Nitrochinon-monoxim-hydrat-hydrochlorids, unterscheidet sich also bezüglich des Wassergehaltes nicht von den analogen Verbindungen aus Brucin [9]) und ps-Brucin [10]).

Bei der katalytischen Hydrierung nahm das Nitrochinon-hydrat zehn Äquivalente Wasserstoff auf, offenbar zwei zur Reduktion des Chinons zum Hydrochinon, zwei weitere zur Hydrierung der C_{15}, C_{16}-Doppelbindung und schließlich sechs zur Reduktion der Nitrogruppe. Das zu erwartende Dioxy-amino-N-methyl-dihydro-sek.ps-strychnin konnte jedoch nicht gefaßt werden.

Die Reduktion des Nitrochinon-hydrats mit Zinn und 12-n Salzsäure führte zum Zinntetrachlorid-Doppelsalz des Dioxy-amino-N-methyl-sek.ps-strychnin-dichlorhydrats, $C_{22}H_{25}O_5N_3 \cdot 2HCl \cdot SnCl_4$. Es ist demnach wie bei der Reduktion des Chinonoxim-hydrats Anhydridisierung zum Lactam erfolgt.

Durch Reduktion mittels Schwefliger Säure entstand aus dem Nitrochinon-hydrat das schwarzviolette Nitrohydrochinon-hydrat, das wie jenes als schwerlösliches Perchlorat abgeschieden wurde. Den schwarzvioletten Nitrohydrochinon-hydraten kommt nach H. Leuchs [9]) [10]) folgende chinoide Konstitution zu:



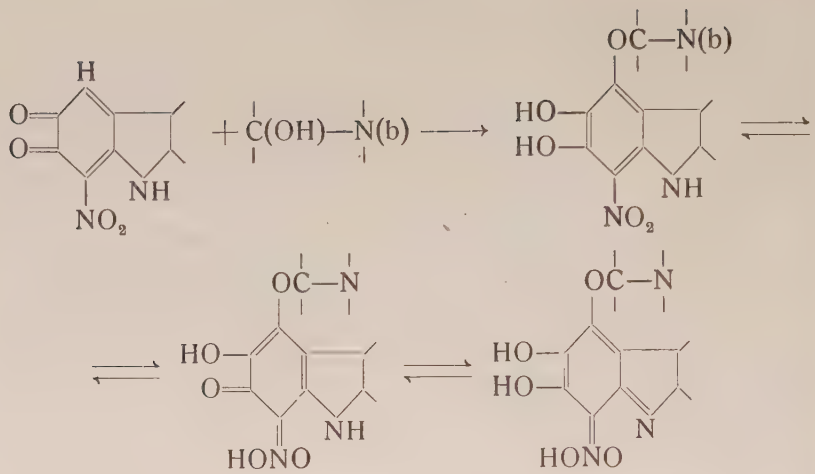
Bezüglich des fest gebundenen Wassers verhielt sich das Nitrohydrochinon-hydrat aus N-Methyl-sek.ps-brucin genau wie das Nitrochinon-hydrat: nach dem Trocknen bei 100° im Wasserstrahlvakuum lag es als Dihydrat, $C_{22}H_{25}O_8N_3 \cdot HClO_4 + H_2O$, vor, nach dem Trocknen bei 100° im Hochvakuum als Sesquihydrat, $C_{22}H_{25}O_8N_3 \cdot HClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. 5-n Salpetersäure oxydierte das Salz zum Nitrochinon-hydrat zurück.

Wie die entsprechenden Verbindungen aus ps-Brucin und Dihydro-ps-brucin [10] [11] war das Nitrochinon-hydrat nur in stark saurer Lösung beständig. In wäßriger Lösung erfuhr es wie jene in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen, eine Umlagerung zu einem tiefroten, durch Schweflige Säure nicht mehr reduzierbaren Körper, der als Perchlorat abgeschieden werden konnte. Nach dem Trocknen bei 100°/15 und 1 mm hatte das Salz die gleiche Zusammensetzung wie das Nitrochinon-dihydrat-perchlorat: $C_{22}H_{25}O_9N_3 \cdot HClO_4$, während die analogen Körper aus ps-Brucin und Dihydro-ps-brucin nur ein Molekül Wasser fest gebunden enthalten.

Die roten Umlagerungsprodukte der Nitrochinon-hydrate [11] besitzen keinen Chinoncharakter mehr, wie die Nichtreduzierbarkeit durch Schweflige Säure und die ausbleibende Oximbildung zeigen. Bei der katalytischen Hydrierung werden nur die Nitrogruppe und die Lückenbindung reduziert, sofern letztere nicht schon, wie beim Dihydro-ps-brucin, abgesättigt ist. Wegen der Existenz des roten Körpers aus Dihydro-ps-brucin ist eine Beteiligung der Lückenbindung an der Umlagerung ausgeschlossen. Während im Nitrochinon-hydrat aus ps-Brucin, wie auch in diesem selbst, bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure die 9-Oxy-Gruppe reduziert wird, erfolgt bei dem roten Körper nur Reduktion der Nitrogruppe; die 9-Oxy-Gruppe könnte also bei der Entstehung des roten Stoffes beteiligt sein, denn nur in dieser unterscheidet sich das ps-Brucin vom Brucin, dessen Nitrochinonhydrat, das Kakothelin, keine Umlagerung erfährt. Eine demgemäß von H. Leuchs [11] vorgeschlagene Formulierung, wonach die Oxy-Gruppe desselben oder, aus sterischen Gründen wahrscheinlicher, eines zweiten Moleküls mit der Chinongruppierung unter Wasserstoff-Verschiebung verknüpft wird:

---

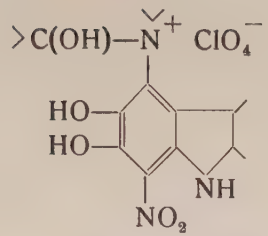
11) H. Leuchs und Hua-Hsien L. Louis, B. 72, 1483 (1939)



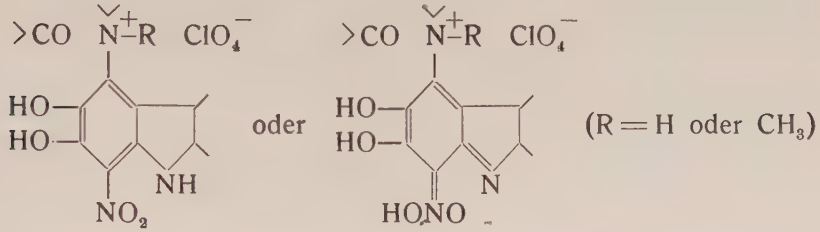
kann jedoch nach der Auffindung des roten Umlagerungsproduktes des Nitrochinon-hydrats aus N-Methyl-sek.ps-brucin nicht zutreffen, da in diesem keine Oxy-Gruppe vorliegt und eines der für die Reaktion nötigen Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt ist; daß das Nitrochinon-hydrat noch die Methyl-Gruppe am Stickstoff enthält, wurde durch Analyse nachgewiesen.

Als gemeinsames Merkmal von ps-Brucin und N-Methyl-sek.ps-brucin bleibt noch die Gruppe (9) $>CO\ \overset{|}{N}—(b)$, denn ps-Brucin kann in dieser sek.-Form reagieren. Zur Klärung der Frage, ob die CO-Gruppe für die Entstehung der roten Körper notwendig ist, stellte ich aus der Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$ (Schmp. 185°) mit der Atomgruppierung (9) $\overset{|}{HCOCH_3}\ \overset{|}{NCH_3}$ durch Einwirkung von 8-n Salpetersäure und Perchlorsäure das Nitrochinon-perchlorat her, das nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 100° die Zusammensetzung $C_{23}H_{27}O_8N_3 \cdot HClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ hatte, sich also hinsichtlich des Wassergehaltes wie das Nitrochinon-hydrat aus N-Methyl-sek.ps-brucin verhielt. Es zeigte sich, daß das Nitrochinon-hydrat aus der Ätherbase bei Behandlung mit Wasser nicht umgelagert wird. Damit ist das Vorhandensein der CO-Gruppe als Bedingung für die Entstehung der roten Stoffe sehr wahrscheinlich gemacht.

H. Leuchs hat in der erwähnten Arbeit [11]) auch eine Anlagerung des b-Stickstoff-Atoms an die Chinon-Gruppierung erwogen, wodurch es quartär wird:



Diese Formulierung müßte nach dem oben Ausgeführten durch die tautomere sek.-Formel ersetzt werden:



Die perchlorsäurefreien Körper sind dann nach H. Leuchs als (dimolekulare) Phenol- oder aci-Nitro-betaine aufzufassen:

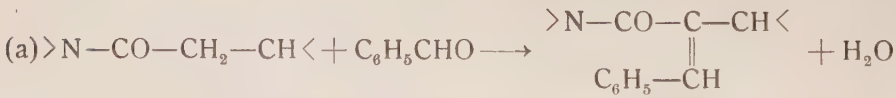
Wenn diese Formulierung richtig ist, so dürfte ein Nitrochinon-hydrat mit quartärem b-Stickstoff-Atom keine Umlagerung erfahren. Ich stellte daher aus dem N-Methyl-sek.ps-brucin-methylperchlorat, $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot CH_3ClO_4$, mit der Gruppierung $>CO\ \underset{|}{\overset{|}{N}}(CH_3)_2ClO_4$ das Nitrochinon-hydrat-perchlorat her, das sich hinsichtlich des fest gebundenen Wassers wie die beiden anderen beschriebenen Nitrochinon-hydrate verhielt und der Formel $C_{22}H_{23}O_8N_3 \cdot CH_3ClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ entsprach, und fand in der Tat, daß es beim Behandeln mit Wasser nicht umgelagert wird.

Die Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß für die Bildung der roten Körper das Vorhandensein einer CO-Gruppe in (9) und eines nicht-quartären b-Stickstoff-Atoms notwendig ist. Die CO-Gruppe könnte eine Aktivierung des Stickstoffs bewirken, so daß er sich an die durch die para-ständige Nitro-Gruppe aktivierte Stelle des Chinon-Ringes anlagert.

In Übereinstimmung mit der angegebenen Formulierung steht die Beobachtung, daß Salpetersäure das rote Isomere des Nitrochinon-hydrats aus N-Methyl-sek.ps-brucin oxydiert; die entstehende gelbe Lösung wird durch Schweflige Säure wieder rot. Vermutlich handelt es sich um die Oxydation des hydrochinonartigen roten Körpers zum Chinon, die durch Schweflige Säure wieder rückgängig gemacht wird. Bemerkenswerterweise läßt sich bei dem analogen Produkt aus ps-Brucin die gelbe Lösung nicht reduzieren; hier bewirkt vielleicht die Salpetersäure einen Abbau des Moleküls.

Zur Bestätigung der aufgestellten Formel für die roten Stoffe wäre vor allem eine Molekulargewichtsbestimmung von Wichtigkeit; bisher sind jedoch hierfür keine geeigneten Bedingungen gefunden worden.

Wie zuerst R. Robinson und W. H. Perkin jun. [12]) zeigten, lassen sich Strychnin und Brucin mit aromatischen Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, kondensieren, wobei wahrscheinlich die aktive Methylengruppe (11) mit dem Aldehyd unter Bildung eines Benzal-Derivates reagiert:



Auch das N-Methyl-sek.ps-brucin lieferte beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Natriummethylat-Lösung eine gelbe Benzal-Verbindung $C_{31}H_{32}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 236—238°, die bereits in der Hitze aus der Reaktionslösung kristallisierte.

Bei der katalytischen Hydrierung nahm das Benzal-N-methyl-sek.ps-brucin glatt sechs Atome Wasserstoff auf, und ich konnte mit Salzsäure farblose Kristalle der Zusammensetzung $C_{31}H_{38}O_5N_2 \cdot HCl + 8H_2O$ fällen. Während offenbar je zwei Wasserstoffatome die Benzal- und die C_{15}, C_{16}-Doppelbindung abgesättigt haben, dürften

12) Journ. Chem. Soc. London 1929, 987.

die restlichen zwei zur reduktiven Spaltung der Äthergruppe verbraucht worden sein: (10)>CH—O—CH_2—(17)→>CHOH CH_3—.

Die Reduktion des Benzal-N-methyl-sek.ps-brucins durch Natriumamalgam in wäßrigem Methanol führte nach Behandlung der Reaktionsprodukte mit Perchlorsäure zu einem farblosen Perchlorat $C_{31}H_{36}O_6N_2 \cdot HClO_4$, das als Perchlorat des Benzyl-N-methyl-sek.ps-brucin-hydrats zu deuten ist. Aus diesem erhielt ich durch Behandlung mit Natronlauge, Extraktion mit Chloroform und Kristallisation aus Alkohol Benzyl-N-methyl-sek.ps-brucin, $C_{31}H_{34}O_5N_2$, vom Schmelzpunkt 190°. Allerdings ging nur ein Teil des Perchlorats in die Base über.

Zum Vergleich hydrierte ich das Benzal-ps-brucin, $C_{30}H_{30}O_5N_2$, katalytisch. Es nahm, im Gegensatz zum Benzal-N-methyl-sek.ps-brucin, nur vier Atome Wasserstoff auf; aus der Lösung kristallisierte auf Zusatz von Salzsäure das farblose Benzyl-dihydro-ps-brucin-hydrochlorid, $C_{30}H_{34}O_5N_2 \cdot HCl$. Die Fortsetzung der Hydrierung bis zur Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen lieferte dieselbe Verbindung, wobei der überschüssige Wasserstoff wohl bei einem kleinen Teil zur Hydrierung des aromatischen Kerns verbraucht worden ist.

Die Reduktion des Benzal-ps-brucins mit Natriumamalgam ergab einen Stoff der Zusammensetzung $C_{30}H_{36}O_5N_2$, der jedoch wegen seiner amorphen Beschaffenheit kaum als einheitlich angesprochen werden darf.

Gegen Kaliumpermanganat in Aceton, womit H. Leuchs [13]) Strychnin und Brucin in Strychninonsäure bzw. Brucinonsäure überführte, verhielt sich das N-Methyl-sek.ps-brucin auffallend resistent. Bei 0° erfolgte keine Einwirkung; bei 20° wurden innerhalb von 2 Stdn. zwar zehn Äquivalente Sauerstoff verbraucht; danach konnte ich jedoch 40% der Ausgangsbase zurückgewinnen.

Das N-Methyl-sek.ps-brucin war dem von H. Leuchs und W. Schneider [14]) aufgefundenen Sulfurierungsverfahren mittels Mangandioxyds und Schwefliger Säure leicht zugänglich. Bei dieser eigenartigen Reaktion, die nach dem Schema

$$R—H + O + HSO_3H \longrightarrow R—SO_3H + H_2O$$

verläuft, wird die Sulfo-Gruppe in einen der hydrierten Ringe eingeführt [15]) unter Bildung mehrerer isomerer Sulfonsäuren.

13) B. 41, 1711 (1908).
14) B. 41, 3493 (1908).
15) B. 43, 2362 (1910).

Das aus N-Methyl-sek.ps-brucin erhaltene Gemisch zerlegte ich durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser in eine linksdrehende, eine rechtsdrehende und wahrscheinlich eine dritte, schwächer linksdrehende Sulfonsäure, die sämtlich die erwartete Zusammensetzung $C_{24}H_{28}O_8N_2S$ zeigten.

Zum Schluß teile ich einige Beobachtungen mit, die ich bei der Darstellung des ps-Brucins machte. Ich benutzte das von H. Leuchs und K. Teßmar [16]) angegebene Verfahren der Oxydation von ps-Brucin durch Sauerstoff bei Gegenwart von Fehlingscher Lösung. Dabei fand ich, daß man die Aufarbeitung dadurch vereinfachen kann, daß man das ps-Brucin direkt aus der Chloroform-Lösung kristallisieren läßt. Die so erhaltene Base enthält jedoch 1 Molekül Chloroform, das erst durch mehrstündiges Trocknen bei 120° im Vakuum vollständig ausgetrieben wird. Unter Berücksichtigung des Chloroformgehaltes betrug die Ausbeute 24 bis 26% d. Th., während H. Leuchs und K. Teßmar bei ihrer Aufarbeitung eine Ausbeute von 34,6% d. Th. angeben.

Vielleicht addiert in der Chloroform-Lösung die sek.-Form des ps-Brucins ein Molekül des Lösungsmittels an der 9-Keto-Gruppe:

$$>CO + CHCl_3 \longrightarrow >C\begin{matrix}OH\\CCl_3\end{matrix},$$

so daß eine dem Chloreton analoge Verbindung vorliegt.

Ein Versuch, Brucin durch Sauerstoff bei Gegenwart von Mangan-(II)-acetat zu oxydieren, verlief negativ.

16) B. 70, 2371 (1937).

Beschreibung der Versuche.

Pseudo-brucin und Methyljodid.

a) Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nach Behandlung mit Methanol.

2,5 g feingepulvertes und im Vakuum getrocknetes ps-Brucin (Schmp. 268°) wurden 3 bis 4 Stdn. mit 75 ccm Methyljodid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Der nach Abdestillieren des überschüssigen Methyljodids erhaltene Rückstand wurde in absol. Methanol gelöst, nach dessen Verdampfen in 150 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle gekocht und ammoniakalisch gemacht. Beim Abkühlen kristallisierten 2,05 g N-Methyl-sek.ps-brucin (6-seitige Blättchen und Rhomboeder vom Schmp. 100° und 228°) aus. Das Filtrat wurde zweimal mit je 15 ccm Chloroform extrahiert; dessen Rückstand lieferte nach der Behandlung mit verd. Perchlorsäure 0,55 g N-Methyl-sek.ps-brucin-perchlorat (Schmp. 210—215° nach Sintern). Die vom Chloroform abgetrennte wäßrige Schicht wurde im Vakuum-Kolben eingedampft und der Rückstand in etwa 25 ccm Methanol gelöst. Daraus kristallisierten 0,18 g N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat (verfilzte Nadeln vom Schmp. 219°), beim Einengen auf etwa 5 ccm weitere 0,04 g desselben Salzes.

Demnach waren entstanden:

2,88 g N-Methyl-sek.ps-brucin-hydrojodid = 93% } der isolierten
0,22 g N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat = 7% } Produkte.

Bei dieser wie auch den folgenden Berechnungen ist der Wassergehalt des aus wäßriger Lösung kristallisierten N-Methyl-sek.ps-brucins (14%) berücksichtigt.

b) Aufarbeitung nach Behandlung mit Wasser.

Die von H. Leuchs und K. Teßmar (B. 72, 968) gegebene Vorschrift erwies sich als die beste. Dabei ist zu beachten, daß das Hydrojodid beim Kristallisieren aus wäßriger Lösung leicht Jodmethylat mitreißt; man wendet daher zweckmäßig mehr Wasser an, als angegeben ist.

H. Leuchs und K. Teßmar erhielten — abgesehen von einer geringen Menge Brucin-jodmethylat, das infolge Brucingehaltes des Ausgangsstoffes mitentstanden war — fast nur N-Methyl-sek.ps-brucin-hydrojodid neben sehr wenig Jodmethylat. Ich isolierte bei einem Versuch 97% Hydrojodid und 3% Jodmethylat.

Pseudo-brucin-methyläther und Methyljodid.

a) Aufarbeitung mit Wasser.

Ich löste 5,0 g ps-Brucin in heißem Methanol, kochte den nach Abdestillieren des Methanols erhaltenen ps-Brucin-methyläther 3 Stdn. mit 50 ccm Methyljodid am Rückflußkühler und destillierte dann überschüssiges Methyljodid ab. Die Methylierungsprodukte wurden in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und im Vakuum-Kolben eingedampft. Den Rückstand nahm ich in 200 ccm Methanol auf, aus dem sich beim Abkühlen 2,7 g N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat (verfilzte Nadeln vom Schmp. 219°) abschieden. Der nach Eindampfen der Mutterlauge erhaltene Rückstand lieferte nach dem Umlösen aus heißem Wasser 3,1 g N-Methyl-sek.ps-brucin-hydrojodid (Blättchen vom Schmp. 222°). Das Filtrat wurde ammoniakalisch zweimal mit je 15 ccm Chloroform ausgezogen; nach dessen Verdampfen erhielt ich 0,4 g N-Methyl-sek.ps-brucin (Schmp. 229° nach der Umkristallisation aus Methanol). Die wäßrige Schicht hinterließ nach dem Eindampfen im Vakuum-Kolben noch eine geringe Menge Jodmethylat.

Ausbeute:

2,7 g Jodmethylat = 42%
3,7 g Hydrojodid = 58%
} der isolierten Produkte.

Ein zweiter Versuch lieferte 41% Jodmethylat und 59% Hydrojodid.

b) Aufarbeitung mit Methanol.

Den wie oben aus 2,5 g Base erhaltenen Methyläther löste ich nochmals in einem Benzol-Methanol-Gemisch und kochte nach dessen Verdampfen mit 50 ccm Methyljodid 3 bis 4 Stdn. am Rückflußkühler. Dann destillierte ich ab und nahm die Methylierungsprodukte in 130 ccm absol. Methanol auf, aus dem beim Abkühlen 1,8 g Jodmethylat (Schmp. 219°) kristallisierten. Die Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und ammoniakalisch gemacht. Das ausgefallene Harz wandelte sich bald in Rhomboeder und 6-seitige Blättchen des N-Methyl-sek.ps-brucins um: 0,9 g vom Schmp. 100° und 227°. Weitere 0,2 g der Base erhielt ich durch Ausschütteln des Filtrats mit wenig Chloroform. Die wäßrige Schicht wurde im Vakuum-Kolben eingedampft und der Rückstand in wenig Methanol gelöst; daraus kristallisierte noch 0,1 g Jodmethylat.

Ausbeute:

1,9 g Jodmethylat = 61% } der isolierten Produkte.
1,2 g Hydrojodid = 39% }

Ein zweiter Versuch lieferte 58% Jodmethylat und 42% Hydrojodid.

H. Leuchs und K. Teßmar, die diese Umsetzung zuerst ausgeführt haben, erhielten wechselnde Mengen Jodmethylat und Hydrojodid, ersteres jedoch stets in größerer Menge.

Pseudo-brucin und Dimethylsulfat.

a) Aufarbeitung mit Wasser.

Ich löste 0,82 g (2 MM) ps-Brucin unter Erwärmen in 10 ccm Dimethylsulfat, erhitzte 15 Min. auf dem Wasserbade und gab dann 5 g Bariumcarbonat, danach Wasser und schließlich weitere 10 g Bariumcarbonat und Wasser zu. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wurde fortgesetzt, bis das Öl verschwunden war. Nach dem Absaugen vom Bariumsulfat und -carbonat zog ich die Lösung ammoniakalisch dreimal mit Chloroform aus; dessen Rückstand lieferte beim Behandeln mit 1-n Perchlorsäure 0,33 g flache Prismen und Blättchen, die nach dem Umkristallisieren bei 210—215° schmolzen und mit N-Methyl-sek.ps-brucin-perchlorat denselben Mischschmelzpunkt zeigten. Die aus dem Perchlorat mit Ammoniak hergestellte Base kristallisierte dementsprechend in 6-seitigen Blättchen vom Schmp. 100° und 227° (N-Methyl-sek.ps-brucin). Die wäßrige Schicht gab nach dem Einengen im Vakuum-Kolben mit Perchlorsäure keinen Niederschlag.

Den Bariumcarbonat-Bariumsulfat-Niederschlag laugte ich mit verd. Schwefelsäure aus und extrahierte die vom Bariumsulfat abgetrennte Lösung ammoniakalisch mit Chloroform. Dessen Rückstand arbeitete ich in der oben beschriebenen Weise auf und erhielt noch 0,45 g N-Methyl-sek.ps-brucin-perchlorat. Aus der wäßrigen Schicht konnte kein Perchlorat abgeschieden werden.

Die Gesamtausbeute an N-Methyl-sek.ps-brucin betrug 75% d. Th.

b) Aufarbeitung mit Methanol.

Ich löste 0,82 g (2 MM) ps-Brucin unter Erwärmen in 5 ccm Dimethylsulfat, destillierte dessen Überschuß im Vakuum (bei 78°) ab und löste den Rückstand in wenig heißem absol. Methanol. Beim Erkalten kristallisierten Blättchen aus, die wegen ihres Schwefelgehaltes und negativer Sulfat-Reaktion vermutlich das methylschwefelsaure N-Methyl-sek.ps-brucin darstellten, denn

ihre wäßrige Lösung lieferte mit Perchlorsäure N-Methyl-sek.ps-brucin-perchlorat (Schmp. 210—215°), das wie oben identifiziert wurde. Ausbeute an Perchlorat: 0,70 g. Das Methanol-Filtrat dampfte ich ein, löste den z. Tl. harzigen Rückstand in heißem Wasser, kochte zweimal mit Tierkohle und versetzte mit Perchlorsäure, wobei noch 0,15 g des erwähnten Perchlorats ausfielen. Quartäres Salz konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Ausbeute an N-Methyl-sek.ps-brucin betrug 81% d. Th.

Dihydro-ps-brucin und Methyljodid.

Ich erhitzte 3,0 g getrocknetes Dihydro-ps-brucin mit 100 ccm Methyljodid 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß, destillierte dann überschüssiges Methyljodid ab, löste die Methylierungsprodukte in Wasser, machte ammoniakalisch und zog dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Dessen Rückstand lieferte nach dem Umlösen aus wenig absol. Alkohol 2,2 g derbe Polyeder vom Schmp. 237°: N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin. Die wäßrige Schicht wurde im Vakuum-Kolben bis auf etwa 20 ccm eingeengt, wobei 0,7 g N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-jodmethylat (flache Prismen vom Schmp. 254°) ausfielen.

Es waren demnach entstanden:

0,7 g N Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-jodmethylat = 20%
2,9 g N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-hydrojodid = 80%
} der isolierten Produkte

Dihydro-ps-brucin-methyläther und Methyljodid.

4,12 g Dihydro-ps-brucin wurden mit 100 ccm Methanol erhitzt, bis Lösung erfolgt war. Dann destillierte ich ab, zerrieb die zurückgebliebenen Prismen des Methyläthers und kochte sie 4 Stdn. mit 60 ccm Methyljodid auf dem Wasserbade. Danach wurde das überschüssige Methyljodid abdestilliert und der Rückstand in der nötigen Menge heißen Wassers unter Zusatz von Tierkohle und einiger Tropfen Schwefliger Säure gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 4,8 g flache, z. Tl. domatische Prismen aus, die nach dem Umkristallisieren den Schmp. 252° des N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-jodmethylats zeigten. Aus der ammoniakalisch gemachten Mutterlauge der 4,8 g wurde durch Chloroform wenig Harz, vermutlich N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin, ausgezogen.

Versuche mit dem vermeintlichen Isomeren des N-Methyl-sek. ps-brucin-jodmethylats.

Das in B. 72, 968 beschriebene Jodmethylat vom Schmp. 205—215° erhielt ich aus ps-Brucin oder dessen Methyläther und Methyljodid nur dann, wenn die Ausgangsbase durch Brucin verunreinigt war. Zur Trennung vom N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat benutzte ich seine größere Löslichkeit in Methanol, aus dem es in derben länglichen 6-seitigen Tafeln kristallisiert.

Das Methylperchlorat bildet z. Tl. domatische Prismen, die nach zweimaliger Umkristallisation unter Zusatz von Silberacetat und Tierkohle bei 295—300° (Zers.) schmelzen (Brucin-methylperchlorat ebenso).

Katalytische Hydrierung: 1 MM (0,54 g) Jodmethylat, das in 75 ccm Wasser gelöst war, wurde bei 22° mit 50 mg PtO_2 hydriert. Nach 4 Stdn. waren 2 mg-Äquivalente Wasserstoff aufgenommen; danach ging die Hydrierung nur sehr langsam weiter. Den entstandenen Niederschlag brachte ich durch Zugabe von heißem Wasser in Lösung, filtrierte vom Platin ab und engte die Lösung im Vakuum-Kolben auf etwa 20 ccm ein. Dabei fielen 0,5 g lanzett- und fischbrutähnliche Kristalle aus, die nach der Umkristallisation aus Wasser und dem Trocknen im Vakuum gegen 250° stark sinterten und bei 295° schmolzen. Aus Methanol kamen sie in feinen Prismen. (Dihydrobrucin-jodmethylat kristallisiert nach H. Leuchs und A. Dornow [B. 68, 2240] aus Methanol in kurzen Prismen vom Schmp. 290—295°, aus Wasser in derben Nadeln, die bei 245° gelb-harzig schmelzen.)

Derselbe Stoff vom Schmp. 290—295° entstand bei der Umsetzung von durch Dihydrobrucin verunreinigtem Dihydro-ps-brucin oder dessen Methyläther mit Methyljodid.

Das aus dem dihydrierten Jodmethylat und Perchlorsäure erhaltene dihydrierte Methylperchlorat bildete lange flache Bipyramiden vom Schmp. 208—212°.

Behandlung mit Natriummethylat: 0,2 g 205—215°-Jodmethylat in 5 ccm Methanol wurden mit der Lösung von 0,1 g Natrium in 2 ccm Methanol 2 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Kühlen in Eis schieden sich 0,17 g Blättchen ab, die nach zweimaliger Umkristallisation aus wenig Methanol bei 286—288° (Zers., nach Sintern) schmolzen. Ihre wäßrige Lösung reagierte gegen Lackmus neutral; sie enthielten Jod.

Verlust bei 100°/Hochvak.: 4,5%.

$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot CH_3J$ (536), Brucin-jodmethylat

Ber. C 53,36; H 5,37

Gef. C 53,18; H 5,44 (Mikro-Analyse).

Mit Brucin-jodmethylat trat keine Schmp.-Depression ein.

Katalytische Hydrierung der Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$.

1,76 g (4 MM) Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$ (Schmp. 185°, aus N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat und Natriumamalgam) wurden in 40 ccm n/10 Salzsäure gelöst und mit 200 mg PtO_2 bei 25° hydriert. Nach 1 Stde. waren 4 Atome Wasserstoff je Molekül aufgenommen; die Hydrierung war damit praktisch beendet. Die vom Platin befreite Lösung wurde im Vakuum-Kolben eingedampft, das zurückgebliebene Harz mit Methanol herausgelöst und nach dessen Verdampfen mit n/2-Perchlorsäure und Tierkohle behandelt. Da sich beim Eindunsten im Vakuum-Exsiccator ein Harz abschied, wurde die Reinigung mit Tierkohle mehrmals wiederholt. Schließlich erhielt ich nach dem Einengen 0,17 g derbe Prismen, die bei 100° stark sinterten und bei 114 —115° unter Aufschäumen zu einem farblosen Harz schmolzen. Zur Analyse wurden sie aus Wasser oder sehr verdünnter Perchlorsäure unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, wobei sich der Schmp. nicht änderte; nach dem Trocknen bei 60°/15 mm lag er bei 265—269° (Zers.).

Verlust bei 60°/15 mm: 6,5; 6,4%; berechnet für 2 H_2O: 6,2%.

$C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot HClO_4$ (544,5)

Ber. C 55,09; H 6,80; $(OCH_3)_3$ 17,08

Gef. C 54,56; H 7,17; OCH_3 17,2 (Mikro- und Halbmikro-Analysen).

Die Mutterlauge der 0,17 g ließ ich weiter eindunsten; nach 48 Stdn. hatten sich reichlich lange flache Prismen abgeschieden: 1,4 g vom Schmp. 153—154° (unter Aufschäumen). Sie wurden aus 2-n Perchlorsäure umkristallisiert.

Verlust bei 100°/Hochvak.: 9,3%.

$C_{25}H_{36}O_5N_2 \cdot 2HClO_4$ (645)

Ber. C 46,49; H 5,89; $(OCH_3)_3$ 14,42; $N(CH_3)_1$ 2,3

Gef. C 46,47; H 6,04; OCH_3 14,60; $N(CH_3)$ 3,3 (Mikro und H.M.).

Das Diperchlorat wandelte sich bei der Umkristallisation aus Wasser oder höchstens ½-n Perchlorsäure in das Monoperchlorat um; andererseits ging das Monoperchlorat beim Umkristallisieren aus 2-n Perchlorsäure in das Diperchlorat über. Auf Zusatz von

Ammoniak fiel aus der Lösung der Perchlorate kein Niederschlag; Natronlauge hingegen schied amorphe Flocken ab, die beim Absaugen verharzten.

Bei einem zweiten Versuch fällte ich nach der Aufnahme von 4 H je Molekül die Base durch Natronlauge amorph aus, pulverte sie nach mehrtägigem Trocknen an der Luft, löste sie in wenig absol. Alkohol und gab die gleiche Menge Wasser zu. Beim Eindunsten kristallisierte eine kleine Menge in Prismen vom Schmp. 172°. Sie wurden aus Alkohol unter Zugabe von Wasser und Eindunsten im Vakuum-Exsiccator umkristallisiert.

Kaum Verlust bei 100°/Hochvak.

$C_{25}H_{34}O_5N_2$ (442)
Ber. C 67,86; H 7,69
Gef. C 67,62; H 7,76 (Mikro).

Demnach hat ein kleiner Teil der Ätherbase bei der Hydrierung nur zwei Äquivalente Wasserstoff aufgenommen. Die aus dem beschriebenen Diperchlorat mit Natronlauge ausgefällte Base konnte bei gleicher Behandlung nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Versuche zum Nachweis der sekundären Natur des b-Stickstoff-Atoms:

a) Methylierung: Das aus dem Diperchlorat durch Natronlauge ausgefällte Harz wurde nach dem Trocknen fein gepulvert und 0,1 g davon mit 10 ccm Methyljodid 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein Harz, das auch beim Behandeln mit Perchlorsäure nicht kristallisierte.

Nach 5-stündiger Einwirkung von Methyljodid auf die amorphe Base bei Zimmertemperatur konnte ein Teil mit Perchlorsäure als Monoperchlorat (Schmp. 100° und 114°) zurückerhalten werden, wie durch C, H-Analyse bestätigt wurde.

b) Behandlung mit β-Naphthalin-sulfochlorid: Die durch Natronlauge ausgefällte und getrocknete Base wurde in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von β-Naphthalin-sulfochlorid 2 Stdn. geschüttelt, wobei durch Zufügen von 1-n Natronlauge stets für alkalische Reaktion gesorgt wurde. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Eindampfen ein chlorfreies, schwefelhaltiges Pulver, das mit konz. Salpetersäure unter Rotfärbung reagierte; die Analyse ergab jedoch keine brauchbaren Werte.

c) Acetylierung: Die durch Hydrierung von 1 MM (0,44 g) Ätherbase erhaltene Lösung wurde ammoniakalisch mit Chloroform extrahiert und dessen Rückstand 2 Stdn. mit 10 ccm Acetanhydrid und 0,25 g Natriumacetat auf 100° erhitzt. Den nach Abdestillieren des Acetanhydrids (im Vakuum) verbliebenen Rückstand löste ich in Wasser, machte mit Bicarbonat alkalisch und zog mit Chloroform aus. Nach dessen Verdampfen erhielt ich ein gelbes Harz, das mehrmals mit Ligroin ausgekocht wurde; dieses nahm die Hauptmenge auf und schied sie beim Erkalten in Form farbloser Flocken wieder ab. Sie waren amorph und begannen bei 70° zu schmelzen, wurden durch Wasser harzig, reagierten alkalisch und lösten sich in Mineralsäuren beim Erwärmen.

Verlust bei 50°/Hochvak.: 1,4%.

$C_{27}H_{38}O_6N_2$ (486)
Ber. C 66,66; H 7,82
Gef. C 66,53; H 8,18 (Mikro).

Nach dem Analysenergebnis scheint eine Acetylierung eingetreten zu sein, vermutlich aber eine O-Acetylierung, wie aus dem basischen Charakter des Produktes zu schließen ist. Die Acetylgruppe könnte dann am Sauerstoffatom der reduktiv aufgespaltenen Äthergruppe haften.

Emde-Spaltung und Hydrierung des Ätherbase-jodmethylats $C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot CH_3J$ durch Natriumamalgam.

1,1 g Jodmethylat $C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot CH_3J$ (Vak.-Schmp. 203—204°) wurde in 75 ccm Wasser gelöst und mit 6 g 5-proz. Natriumamalgam 24 Stdn. auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach hatte sich ein Harz abgeschieden, von dem noch eine kleine Menge durch Extraktion mit Chloroform erhalten wurde. Die Gesamtmenge befreite ich durch Lösen in Methanol vom Quecksilber und kochte den nach dem Eindampfen verbliebenen Rückstand mit ½-n Perchlorsäure und Tierkohle. Da beim Eindunsten im Vakuum-Exsiccator auch nach nochmaliger Behandlung mit Tierkohle nichts kristallisierte, zog ich die Lösung ammoniakalisch mit Chloroform aus. Dessen harzigen Rückstand erhitzte ich 2 Stdn. mit überschüssigem Methyljodid unter Rückfluß auf dem Wasserbade und erhielt nach dem Abdestillieren 0,85 g eines gelblichen Pulvers. Es wurde in Wasser gelöst, zweimal mit Tierkohle gekocht und die Lösung im Vakuum-Exsiccator eingedunstet, wobei ein jodhaltiges, fast farbloses Harz hinterblieb. Wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser, Aceton und

den Alkoholen wurde es zur Reinigung nochmals mit Tierkohle gekocht und im Vakuum-Exsiccator eingedunstet. Danach schmolz es bei 175—185° und schäumte bei 205—210° auf.

Verlust bei 100°/15 mm: 5,6%.

$C_{26}H_{38}O_5N_2 \cdot CH_3J$ (600)
Ber. C 54,00; H 6,83
Gef. C 53,60; H 6,89 (Mikro).

Vermutlich ist die Substanz durch einen anderen Stoff verunreinigt, wodurch sich die Kristallisationsträgheit erklärt. Das Methylperchlorat fiel als amorpher Niederschlag.

Emde-Spaltung des Enoläther-jodmethylats $C_{25}H_{30}O_5N_2 \cdot CH_3J$ durch Natriumamalgam.

0,87 g (1,5 MM) Enoläther-jodmethylat $C_{25}H_{30}O_5N_2 \cdot CH_3J$ (Schmp. 245—247°) in 150 ccm Wasser wurden mit 4,5 g 5-proz. Natriumamalgam bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Nach 6 Stdn. hatte sich ein basisches Harz abgeschieden; eine weitere kleine Menge wurde durch Chloroform ausgezogen. Nach dem Umlösen aus Methanol kochte ich das Harz zweimal mit 1-n Perchlorsäure und Tierkohle und erhielt nach dem Abkühlen 0,25 g lange Prismen vom Schmp. 218° (nach Sintern ab 150°). Aus ihrer wäßrigen Lösung fielen auf Zusatz von Ammoniak lange Nadeln vom Schmp. 225°, die zur Analyse aus Methanol unter Zugabe des gleichen Volumens Wasser zu winzigen Prismen vom Schmp. 235° umkristallisiert wurden. Sie reagierten gegen Lackmus alkalisch.

Kein Verlust bei 100°/Hochvak.

$C_{25}H_{32}O_5N_2$ (440)
Ber. C 68,18; H 7,27; $(OCH_3)_2$ 14,0
Gef. C 68,18; H 7,23; OCH_3 13,1 (Mikro und H.M.)

Versuchter Nachweis der Keto-Gruppe im N-Methyl-sek.ps-brucin und dessen Derivaten.

a) N-Methyl-sek.ps-brucin; Behandlung mit Hydroxylamin:

0,21 g (½ MM) N-Methyl-sek.ps-brucin (aus Methanol kristallisiert und im Vakuum getrocknet) wurden in 5 ccm trocknem Pyridin gelöst und mit 0,35 g (5 MM) Hydroxylamin-chlorhydrat 14 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, davon während der letzten 7 Stdn. im offenen Gefäß, so daß das Pyridin fast vollständig

verdampfte. Den Rückstand löste ich in verd. Essigsäure, kochte mit Tierkohle und machte ammoniakalisch. Dabei fielen 0,17 g polyedrische Blättchen und Rhomboeder vom Schmp. 100° und 227°, also Ausgangsbase.

b) N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat; Behandlung mit Semicarbazid:

0,2 g N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat wurden mit 5 ccm Wasser und 0,2 g Semicarbazid-hydrochlorid auf dem Drahtnetz fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen 2-n Perchlorsäure versetzt. Dabei fielen 0,17 g Blättchen vom Schmp. 288—290° aus, also N-Methyl-sek.ps-brucin-methylperchlorat.

Bei einem zweiten Versuch wurden 0,2 g Jodmethylat mit 50 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 50 mg Natriumacetat in 3 ccm Wasser 12 Stdn. auf 100° erhitzt und 4 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Danach ergab die Aufarbeitung mit Perchlorsäure nur N-Methyl-sek.ps-brucin-methylperchlorat.

c) N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-jodmethylat; Behandlung mit Semicarbazid:

Die Lösung von 0,28 g N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-jodmethylat und 0,15 g Semicarbazid-hydrochlorid in 10 ccm Wasser wurde zum Sieden erhitzt und noch 1 Stde. bei 100° belassen. Danach konnten 0,24 g lange flache Prismen vom Schmp. 253—254 °, also Ausgangsstoff isoliert werden; im Filtrat wurden durch Perchlorsäure noch 0,02 g N-Methyl-dihydro-sek.ps-brucin-methylperchlorat gefällt.

o-Chinon aus N-Methyl-sek.ps-brucin.

0,5 g im Vakuum getrocknetes N-Methyl-sek.ps-brucin (Schmp. 227°) wurden in 2 ccm auf —10° gekühlte 10-n Salpetersäure eingetragen und verrührt, bis alles gelöst war. Da aus der so entstandenen dunkelroten Chinonlösung auf Zusatz von (eiskalter) Perchlorsäure nichts ausfiel, fügte ich eisgekühlte wäßrige Pikrinsäurelösung zu, bis sich der rote Niederschlag nicht weiter vermehrte. Der Körper war nicht deutlich kristallisiert. Er wurde abgesaugt und mit eiskaltem, pikrinsäurehaltigem Wasser gewaschen. Beim Trocknen, schon auf Ton, hellte sich die Farbe auf nach Orange.

Ausbeute: 0,6 g, frei von Nitrochinon-hydrat (Prüfung mit Schwefliger Säure).

Verlust bei 60°/15 mm: 5,4; 5,7; 5,4%; bei 100° kein weiterer Verlust, jedoch Braunfärbung.

Nach der Analyse könnte 1 Molekül HNO_2 an das Chinon-pikrat angelagert sein:

$C_{22}H_{22}O_5N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot HNO_2$ (670)
Ber. C 50,15; H 3,88; N 12,54
Gef. C 50,39; H 3,90; N 11,63
C 50,20; H 4,06
C 49,76; H 4,14.

Versuch zur Darstellung des Chinon-perchlorats: Ich stellte aus 0,2 g Base wie oben die rote Chinonlösung her, verdünnte mit 2 ccm Eiswasser, fügte 25 ccm Chloroform zu, machte mit gesättigter Bicarbonat-Lösung alkalisch und schüttelte aus. Die rote Chloroformschicht wurde dann mit 10 ccm ½-n Perchlorsäure geschüttelt, bis sie entfärbt war; in der perchlorsauren Schicht entstand ein roter Niederschlag, der bei der Isolierung verharzte.

Chinon-monoxim-hydrat.

Die aus 0,5 g N-Methyl-sek.ps-brucin dargestellte Chinonlösung wurde mit 6 ccm Eiswasser verdünnt, im Schütteltrichter mit 70 ccm eiskaltem Chloroform versetzt, mit eiskalter gesättigter Kaliumbicarbonatlösung alkalisch gemacht und sofort ausgeschüttelt. Die rote Chloroformschicht schüttelte ich darauf mit der Lösung von 0,17 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 15 ccm Eiswasser unter Zusatz von 1,5 ccm 1-n Salzsäure. Die rotbraune wäßrige Schicht wurde abgetrennt, darin enthaltene Chloroformreste durch vorsichtiges Absaugen entfernt und im Vakuum-Exsiccator eingeengt, bis sich Kristalle abschieden. Sie wurden abgesaugt und mit wenig 5-n Salzsäure gewaschen: 0,3 g grünlichgelbe Prismen und Polyeder, die sich in Wasser ziemlich leicht lösten. Zur Analyse kristallisierte ich sie aus wenig 2-n Salzsäure unter Zusatz einiger Kriställchen Hydroxylamin-chlorhydrat um.

Kaum Verlust bei 80°/15 mm.

$C_{22}H_{25}O_6N_3 \cdot 2HCl$ (500), Chinon-monoxim-hydrat-salz
Ber. C 52,80; H 5,40; N 8,40; Cl 14,2
Gef. C 52,94; H 5,38; N 8,48; Cl 15,1 (Mikro).

Reduktion des Chinon-oxim-hydrats mit Zinn und Salzsäure zum Amino-oxy-N-methyl-sek.ps-strychnin.

Ich versetzte 0,1 g Oxim-hydrat-salz mit 2 ccm 12-n Salzsäure und fügte ein erbsengroßes Stück Zinngranalie hinzu. Nach

2 Stdn. wurde die entstandene gelbliche Lösung kurz auf 50° erhitzt, vom Zinn abfiltriert und in Eis gestellt. Die nach 1 Stde. abgeschiedenen Blättchen saugte ich ab und deckte mit 2-n Salzsäure. Sie wurden aus 2-n Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle und Einengen im Vakuum-Exsiccator zu farblosen dreieckigen Blättchen umkristallisiert, die bei 270—280° in ein schwarzes Harz übergingen. Sie enthielten zweiwertiges Zinn: mit Schwefelwasserstoff fiel braunes Zinnsulfid aus.

Verlust bei 80°/Hochvak.: 5,4; 5,1%.

$C_{22}H_{25}O_4N_3 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$ (657,5), Amino-oxy-N-methyl-sek.ps-strychnin-salz

Ber. C 40,15; H 4,11; N 6,38
Gef. C 40,47; H 4,56; N 6,26 (Mikro).

Oxazin-Farbstoff aus dem Chinon-oxim-hydrat.

0,1 g Oxim-hydrat-salz wurde 2 Stdn. mit 2 ccm 2-n Perchlorsäure und 0,1 g Zinkstaub behandelt, bis über dem Zink eine fast farblose Lösung entstanden war. Die vom Zink befreite Lösung färbte sich an der Luft rötlich; nach dem Zufügen von 1,5 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd wurde sie allmählich rot, dann blauviolett, und es schied sich ein blauvioletter Niederschlag ab, der am nächsten Tage abgesaugt und mit 2-n Perchlorsäure gewaschen wurde. Da er amorph war, wurde auf eine Analyse verzichtet.

o-Hydrochinon-hydrat aus N-Methyl-sek. ps-brucin (o-Dioxy-N-methyl-sek.ps-strychnin-hydrat).

Ich stellte aus 1,0 g N-Methyl-sek.ps-brucin und 4 ccm 10-n Salpetersäure von —10° die rote Chinonlösung her, fügte dann 4 ccm eisgekühlte 2-n Perchlorsäure zu und leitete unter Kühlung in Eis-Kochsalz Schwefeldioxyd ein. Die Farbe der Lösung hellte auf und wurde schwach violettbraun (durch mitentstandenes Nitrohydrochinon-hydrat), und es schieden sich alsbald Prismen ab. Sie waren nach dem Absaugen und Waschen mit SO_2-haltiger Perchlorsäure grünlich gefärbt, wurden aber nach dem Umkristallisieren aus SO_2-haltiger 1-n Perchlorsäure farblos. Ausbeute nach der Umkristallisation: 0,5 g.

Verlust bei 100°/15 mm und Hochvak.: 4,4%.

$C_{22}H_{26}O_6N_2 \cdot HClO_4$ (514,5), o-Dioxy-N-methyl-sek.ps-strychnin-hydrat-salz

Ber. C 51,31; H 5,25
Gef. C 51,36; H 5,05 (Mikro)
C 51,69; H 5,28.

Nitrochinon-hydrat aus N-Methyl-sek.ps-brucin.

Die in der oben beschriebenen Weise aus 1,0 g N-Methyl-sek.ps-brucin und 4 ccm 10-n Salpetersäure von —10° bereitete Chinonlösung wurde mit 4 ccm 2-n Perchlorsäure versetzt und 20 Min. im Wasserbade von 50° erhitzt, bis sie von der Wandung rotgelb ablief. Beim Kühlen in Eis schieden sich bald tiefgelbe Rhomboeder ab; bei langsamem Abkühlen entstanden derbe 6-seitige domatische Prismen von orangegelber Farbe. Sie wurden abgesaugt und mit 2-n Perchlorsäure gewaschen. Aus der Mutterlauge fiel nach längerem Aufbewahren noch eine kleine Menge; die Restlösung reduzierte ich mit Schwefeldioxyd zum Nitrohydrochinon-hydrat und gewann durch Oxydation desselben eine weitere geringe Menge. Ausbeute: 0,85 g.

Zur Analyse wurde das Salz aus etwa 20 Teilen 2-n Perchlorsäure von (höchstens) 80° umkristallisiert.

Verlust bei 100°/15 mm: 10,5; 10,6; 10,7% (entsprechend 3,5 bis 4 Mol. H_2O).

$C_{22}H_{23}O_8N_3 \cdot HClO_4 + H_2O$ (575,5), Nitrochinon-dihydrat-perchlorat

Ber. C 45,87; H 4,52
Gef. C 45,64; H 4,33 } nach Trocknen bei 100°/15 mm
C 45,48; H 4,37 }

Bei 100° im Hochvakuum wird ein weiteres halbes Mol. Wasser ausgetrieben:

$C_{22}H_{23}O_8N_3 \cdot HClO_4 + H_2O$ (566,5), Nitrochinon-sesquihydrat-perchlorat

Ber. C 46,60; H 4,41; $N(CH_3)_1$ 2,65
Gef. C 46,45; H 4,22; $N(CH_3)$ 2,85 (Mikro) } nach Trocknen
C 46,52; H 4,27; (Mikro) } bei 100°/Hochvak.

Katalytische Hydrierung des Nitrochinon-hydrats: 0,58 g (1 MM) Nitrochinon-dihydrat-perchlorat wurden in 40 ccm n/20-Salzsäure suspendiert und mit 60 mg PtO_2 bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war anfangs schnell, klang dann langsam ab. Nach 50 Min. waren etwa 10 H aufgenommen; die Hydrierung ging danach nur sehr langsam weiter. Die entstandene, schwach rötliche Lösung wurde in Kohlendioxyd-Atmosphäre filtriert und im Vakuum-Exsiccator eingedunstet. Es hinterblieb ein dunkles Harz, das weder durch Salzsäure, Perchlorsäure oder Anreiben mit Aceton zur Kristallisation gebracht werden konnte. Auch die Acetylierung (ich erhitzte mit 5 ccm Acetanhydrid und 0,2 g Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade) führte zu keinem kristallisierten Produkt.

Rotes Umlagerungsprodukt des Nitrochinon-hydrats.

0,5 g Nitrochinon-hydrat-perchlorat wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade (100°) in der nötigen Menge Wasser gelöst. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich allmählich tiefrot; nach 5 Min. langem Erhitzen war kein Nitrochinon-hydrat mehr nachzuweisen (keine Violettfärbung mit Schwefliger Säure). Ich fügte 1 ccm 2-n Perchlorsäure hinzu und kochte mit Tierkohle. Beim Kühlen kristallisierten rote, zu Rosetten geordnete feine Nadeln aus, von denen noch eine kleine Menge durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum-Exsiccator erhalten wurde. Ausbeute: 0,3 g. Zur Analyse kristallisierte ich sie aus 2-n Perchlorsäure unter Zusatz von Tierkohle um.

Verlust bei 100°/15 mm und Hochvakuum: 6,6% (unter Weinrotfärbung).

$C_{22}H_{23}O_8N_3 \cdot HClO_4 + H_2O$ (575,5), Isomeres des Nitrochinon-dihydrat-perchlorats

Ber. C 45,87; H 4,52
Gef. C 45,31; H 4,34 (Mikro)
C 45,33; H 4,45.

Das Salz schmolz unscharf gegen 145° zu einem schwarzen Harz. In Natronlauge löste es sich mit grüner, in konz. Kaliumbicarbonatlösung und in Ammoniak mit kirschroter Farbe. Beim Erwärmen mit 5-n Salpetersäure erfolgte plötzlich Farbumschlag nach Grün; dann entstand eine gelbe Lösung unter Stickoxydentwicklung; diese Lösung wurde durch Schweflige Säure wieder rot.

Der perchlorsäurefreie Körper konnte nicht kristallisiert erhalten werden; beim Eindunsten der roten Lösung im Vakuum-Exsiccator hinterblieben rote amorphe Schollen.

Die Umwandlung des Nitrochinon-hydrats durch Wasser erfolgt langsam auch bei Zimmertemperatur; die Lösungen in Perchlorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure zeigten hingegen während mehrerer Tage keine Farbänderung.

Monoxim des Nitrochinon-hydrats.

Ich suspendierte 0,4 g Nitrochinon-dihydrat-perchlorat in 5 ccm n-Salzsäure, fügte 0,3 g Hydroxylamin-chlorhydrat zu und erwärmte gelinde (60—80°). Zunächst trat weitgehend Lösung ein, dann vermehrte sich jedoch der Niederschlag stark. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde durch Prüfung mit Schwef-

liger Säure nachgewiesen: keine Violettfärbung. Die entstandenen gelben nadelförmigen Prismen wurden in der Kälte abgesaugt und mit n-Salzsäure gewaschen. Ausbeute: 0,3 bis 0,4 g. Wegen der sehr geringen Löslichkeit in Salzsäure reinigte ich den Stoff durch Erwärmen mit n-Salzsäure in Suspension.

Verlust bei 100°/Hochvakuum: 5,1; 5,4%.

$C_{22}H_{24}O_8N_2 \cdot HCl$ (508,5), Nitrochinon-monoxim-hydrat-salz
Ber. C 51,91; H 4,91
Gef. C 51,37; H 4,86 (Mikro)
C 51,63; H 5,02 (Mikro).

Das Perchlorat ist leicht löslich: das Hydrochlorid löst sich glatt in 2-n Perchlorsäure.

Das Semicarbazon des Nitrochinon-hydrats konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Reduktion des Nitrochinon-hydrats mit Zinn und Salzsäure zum Amino-hydrochinon.

Zu der Lösung von 0,5 g Nitrochinon-dihydrat-perchlorat in 5 ccm 12-n Salzsäure wurde ein erbsengroßes Stück Zinngranalie gegeben. Zunächst erfolgte Blaufärbung (Nitrohydrochinonhydrat), schließlich Entfärbung. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde vom Zinn abfiltriert und die Lösung in Eis gekühlt. Dabei schieden sich, bisweilen erst nach mehreren Stunden, fast farblose Prismen ab, die ich aus 3-n Salzsäure umkristallisierte. Sie enthielten 4-wertiges Zinn, denn mit Schwefelwasserstoff fiel gelbes Zinndisulfid aus. Sie reduzierten Silbernitrat.

Verlust bei 100°/15 mm: 3,4%.

$C_{22}H_{25}O_5N_3 \cdot 2HCl \cdot SnCl_4$ (744,4), Amino-dioxy-N-methyl-sek.pseudostrychnin-salz
Ber. C 35,46; H 3,63
Gef. C 35,38; H 3,68 (Mikro).

Der zinnfreie Körper kristallisierte nicht.

Nitrohydrochinon-hydrat.

Ich löste 0,5 g Nitrochinon-dihydrat-perchlorat in etwa 15 ccm 2-n Perchlorsäure unter gelindem Erwärmen und leitete in die Lösung Schwefeldioxyd ein. Sie färbte sich allmählich tiefviolett und schied schwarzviolette nadelförmige Prismen ab, die in der Kälte abgesaugt und mit SO_2-haltiger n-Perchlorsäure gewaschen wurden. Sie waren schwefelfrei. Ausbeute: 0,45 g.

Verlust bei 100°/15 mm: 3,8%.

$C_{22}H_{25}O_8N_3 \cdot HClO_4 + H_2O$ (577,5), Nitrohydrochinon-dihydrat-perchlorat

Ber. C 45,71; H 4,85
Gef. C 45,90; H 4,74 (nach Trocknen bei 100°/15 mm).

Bei 100° im Hochvakuum verlor das Salz noch ½ Molekül Wasser:

$C_{22}H_{25}O_8N_3 \cdot HClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (568,5), Nitrohydrochinon-sesquihydrat-perchlorat

Ber. C 46,44; H 4,75
Gef. C 46,32; H 4,57 (Mikro) } nach Trocknen bei 100°/Hochvakuum.
C 46,48; H 4,65 (Mikro) }

0,2 g Nitrohydrochinon-hydrat-salz wurden in 0,6 ccm 2-n Perchlorsäure und 0,2 ccm 5-n Salpetersäure unter Erwärmen auf 80° gelöst. Es trat alsbald Oxydation ein; aus der rotgelb gewordenen Lösung kristallisierten 0,1 g Nitrochinon-hydrat-perchlorat.

Nitrochinon-hydrat aus N-Methyl-sek. ps-brucin-methylperchlorat.

0,25 g N-Methyl-sek.ps-brucin-methylperchlorat, $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot CH_3ClO_4$ (Schmp. 280—285°), wurden in 0,8 ccm 8-n Salpetersäure von —10° eingetragen und verrührt, bis alles gelöst war. Die entstandene dunkelrote Chinonlösung erhitzte ich 25 Minuten auf 60°, bis sie von der Wandung rotgelb ablief, fügte dann 1,0 ccm 2-n Perchlorsäure hinzu und stellte in Eis. Es schieden sich bald 0,21 g tiefgelbe flache domatische Prismen oder längliche 6-seitige Tafeln ab. Im Filtrat fiel nach mehrstündigem Stehen noch eine kleine Menge. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach der Reduktion mittels Schwefeldioxyds schwarzviolette keilförmige Polyeder des Nitro-hydrochinon-hydrats.

Zur Analyse wurde das Nitrochinon-hydrat-salz aus 300 bis 400 Teilen ½-n Perchlorsäure von 90° umkristallisiert.

Verlust bei 100°/Hochvakuum: 8,0%.

$C_{23}H_{26}O_{12}N_3Cl + \frac{1}{2}H_2O$ (580,5), Nitrochinon-sesquihydrat-perchlorat

Ber. C 47,54; H 4,65
Gef. C 47,36; H 4,68 (Mikro).

Behandlung des Nitrochinon-hydrats mit Wasser: 50 mg Salz in 3 ccm Wasser wurden 20 Min. auf 100° erhitzt, danach ließ ich noch 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen: keine Rotfärbung.

Nitrochinon-hydrat aus der Amalgam-ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$.

0,25 g aus Methanol umkristallisierte Ätherbase $C_{25}H_{32}O_5N_2$ (Schmp. 185°; dargestellt aus N-Methyl-sek.ps-brucin-jodmethylat und Natriumamalgam) wurden in 0,8 ccm auf —10° gekühlte 8-n Salpetersäure eingetragen und bis zur Lösung verrührt. Die dunkelrote Chinonlösung wurde 30 Min. auf 60° erhitzt, mit 1,0 ccm n-Perchlorsäure versetzt und in Eis gestellt. Dabei schieden sich 0,27 g, nach längerem Stehen der Mutterlauge eine weitere kleine Menge Rhomboeder und flache domatische Prismen ab, die zur Analyse aus der nötigen Menge (etwa 500 Teilen) 0,2-n-Perchlorsäure von 90° umkristallisiert wurden.

Verlust bei 100°/Hochvakuum: 9,4; 10,0%.

$C_{23}H_{27}O_8N_3 \cdot HClO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (582,5), Nitrochinon-sesquihydrat-perchlorat

Ber. C 47,38; H 4,98; $(OCH_3)_1$ 5,32
Gef. C 47,29; H 5,10 OCH_3 5,53 (Mikro und Halbmikro).

Behandlung mit Wasser: 50 mg Nitrochinon-hydrat-salz in 3 ccm Wasser wurden 20 Min. auf 100° erhitzt und dann noch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur belassen: es trat keine Rotfärbung auf.

Benzal-N-methyl-sek.ps-brucin.

Die Lösung von 1,0 g N-Methyl-sek.ps-brucin in 15 ccm absol. Methanol wurde mit 0,5 ccm Benzaldehyd und Methylat aus 1,0 g Natrium und 15 ccm Methanol 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei schieden sich gelbe Prismen aus, die ich in der Kälte absaugte und mit Methanol wusch: 0,8 g vom Schmp. 235°. Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein gelber amorpher Niederschlag fiel, und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Dessen Rückstand löste ich in verd. Essigsäure, kochte mit Tierkohle und fällte mit Ammoniak 0,2 g gelbe Flocken, die nach dem Trocknen im Vakuum aus absol. Alkohol in Prismen vom Schmp. 234° kamen.

Zur Reinigung wurde der Stoff aus absol. Alkohol umkristallisiert: gelbe Prismen vom Schmp. 236—238°. Die Umkristallisation aus Methanol ist gleichfalls geeignet.

Kein Verlust bei 100°/Hochvakuum.

$C_{31}H_{32}O_5N_2$ (512), Benzal-N-methyl-sek.ps-brucin
Ber. C 72,65; H 6,25
Gef. C 72,35; H 6,39 (Mikro).

Das Perchlorat und das Hydrochlorid fielen aus der essigsauren Lösung gallertartig.

Permanganat-Oxydation: In die Lösung von 0,26 g (½ MM) Benzal-N-methyl-sek.ps-brucin in 20 ccm Aceton wurden im Verlaufe von 20 Min. bei 0° 0,27 g gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen (entsprechend 10 Äquivalenten Sauerstoff). Als das zuletzt zugefügte Permanganat verbraucht war, saugte ich den Manganschlamm ab und wusch mit Aceton. Der nach Eindampfen der Aceton-Mutterlauge erhaltene Rückstand bestand im wesentlichen aus Benzaldehyd. Der Manganschlamm wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt; aus der gelben Lösung zog Chloroform ein braunes Harz aus, das jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Katalytische Hydrierung des Benzal-N-methyl-sek.ps-brucins.

0,39 g (0,75 MM) im Vakuum getrocknetes Benzal-N-methyl-sek.ps-brucin wurden in 15 ccm 25-proz. Essigsäure gelöst und mit 60 mg PtO_2 bei 20° hydriert. Nach 15 Min. waren 4, nach weiteren 70 Min. insgesamt 6 Atome Wasserstoff je Molekül aufgenommen; damit war die Hydrierung beendet. Zur Ausflockung des Platins wurde die Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich farblose flache verästelte Nadeln in guter Ausbeute ab, die nach der Umkristallisation aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure gegen 100° schmolzen (Kristallwasser), bei weiterer Temperatursteigerung sich wieder verfestigten und dann unscharf zwischen 215° und 225° (Zers.) schmolzen. Aus der Mutterlauge gewann ich durch Einengen im Vakuum-Kolben noch eine kleine Menge.

Verlust bei 100°/15 mm: 21,0%; berechnet für 8 H_2O: 20,7%.

$C_{31}H_{38}O_5N_2 \cdot HCl$ (554,5)
Ber. C 67,09; H 7,03
Gef. C 66,70; H 6,90 (Mikro).

Die freie Base fiel auf Zusatz von Ammoniak unvollständig, vollständiger durch Natronlauge amorph. Das schwerlösliche Perchlorat bildet schmale Blättchen, die sich gegen 170° zersetzen.

Bei einem zweiten Versuch brach ich die Hydrierung nach der Aufnahme von 4 H ab; das isolierte Produkt war jedoch nicht einheitlich, wie die Analyse ergab.

Reduktion des Benzal-N-methyl-sek.ps-brucins durch Natriumamalgam.

0,25 g Benzal-N-methyl-sek.ps-brucin wurden in 30 ccm Methanol gelöst und nach Zufügen von 6 ccm Wasser und 3 g 5-proz. Natriumamalgam 24 Stdn. auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die farblose Lösung, aus der sich winzige Prismen abgeschieden hatten, wurde zur Befreiung von Quecksilberresten nach dem Verdünnen mit Wasser dreimal mit Chloroform extrahiert, dessen Rückstand in verd. Essigsäure gelöst und nach dem Kochen mit Tierkohle mit Perchlorsäure versetzt, wobei 0,25 g Kristalle ausfielen. Sie wurden zweimal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle und Perchlorsäure zu länglichen 5- und 6-seitigen Täfelchen umkristallisiert, die bei 160 bis 165° in ein gelbes Harz übergingen.

Nach der Analyse liegt hier das Perchlorat des Benzyl-N-methyl-sek.ps-brucin-hydrats vor, sofern der Stoff einheitlich ist:

Verlust bei 80° und 100°/Hochvakuum: 8,1; 8,6%.

$C_{31}H_{36}O_6N_2 \cdot HClO_4$ (632,5)
Ber. C 58,82; H 5,85
Gef. C 58,94; H 5,66 (Mikro)
C 59,14; H 5,54 (Mikro).

Zur Darstellung der freien Base extrahierte ich die wäßrige Lösung des Perchlorats nach Zugabe von Natronlauge (amorpher Niederschlag) mit Chloroform und löste dessen Rückstand in wenig absol. Alkohol, aus dem ein Teil in nadelförmigen Prismen vom Schmp. 190° kam.

Kaum Verlust bei 100°/Hochvakuum.

$C_{31}H_{34}O_5N_2$ (514), Benzyl-N-methyl-sek.ps-brucin.
Ber. C 72,37; H 6,61
Gef. C 72,01; H 6,57 (Mikro).

Katalytische Hydrierung des Benzal-ps-brucins.

0,50 g (1 MM) nach Vorschrift (B. 70, 2372) dargestelltes Benzal-ps-brucin, $C_{30}H_{30}O_5N_2$, wurden in 15 ccm 25-proz. Essigsäure gelöst und bei 20° mit 100 mg PtO_2 hydriert. Da die Reaktion sehr langsam erfolgte, gab ich nach 2 Stdn. weitere 100 mg Katalysator zu. Nach 4 Stdn. waren 4 At. Wasserstoff aufgenommen; danach fand kein wesentlicher Verbrauch mehr statt. Zur Ausflockung des Platins erhitzte ich die Lösung mit Salzsäure, filtrierte heiß und erhielt beim Abkühlen 0,4 g farblose Blätt-

chen. Sie wurden zweimal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle und Salzsäure umkristallisiert; nach dem Trocknen bei 100°/15 mm schmolzen sie gegen 215—220° (unscharf, unter Zers.). Eine kleine Menge erhielt ich noch durch Extraktion der ammoniakalisch gemachten Mutterlauge mit Chloroform und Behandlung von dessen Rückstand mit verd. Salzsäure.

Verlust bei 100°/15 mm: 12—15%.

$C_{30}H_{34}O_5N_2 \cdot HCl$ (538,5), Benzyl-dihydro-ps-brucin-hydrochlorid
Ber. 66,85; H 6,50
Gef. 67,00; H 6,59 (Mikro).

Bei einem zweiten Versuch setzte ich die Hydrierung fort, bis etwa 6 H aufgenommen waren. Danach konnte jedoch nur das beschriebene Benzyl-dihydro-ps-brucin-hydrochlorid isoliert werden.

Das Perchlorat fiel aus der heißen Lösung des Hydrochlorids flockig, ging aber nach einiger Zeit in ein kristallines Pulver über.

Reduktion des Benzal-ps-brucins durch Natriumamalgam.

0,2 g getrocknetes Benzal-ps-brucin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm Wasser zugefügt und mit 3 g 5-proz. Natriumamalgam 18 Stdn. auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die fast entfärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein weißer Niederschlag fiel, und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Dessen Rückstand bildete ein gelbliches basisches Pulver; Ausbeute: 0,18 g. Es wurde mit Petroläther unter Zusatz von wenig Benzol ausgekocht, wodurch es farblos wurde. Der Schmelzpunkt lag nach dem Trocknen bei 120°.

Verlust bei 60°/15 mm: 5%.

$C_{30}H_{36}O_5N_2$ (504)
Ber. C 71,43; H 7,14
Gef. C 70,96; H 7,26 (Mikro).

Danach sind pro Mol. 6 At. Wasserstoff aufgenommen worden; wegen der amorphen Beschaffenheit ist es jedoch zweifelhaft, ob der Körper einheitlich ist. Da er mit konz. Salpetersäure unter Rotfärbung reagiert, kann der aromatische Kern mit beiden Methoxyl-Gruppen nicht angegriffen worden sein.

Versuchte Permanganat-Oxydation des N-Methyl-sek. ps-brucins.

2,12 g (5 MM) N-Methyl-sek.ps-brucin (aus Methanol kristallisiert und im Vakuum getrocknet) wurden in 100 ccm über Permanganat destilliertem Aceton gelöst. Nach dem Kühlen auf 0° gab ich zunächst 0,53 g Kaliumpermanganat zu (entsprechend 5×2 Äquivalenten Sauerstoff). Da bei dieser Temperatur die Base kaum angegriffen wurde, erwärmte ich auf Zimmertemperatur und gab in Abständen von 20 Min. noch viermal je 0,53 g Permanganat zu, so daß schließlich für die Oxydation von 1 Mol. Base 10 Äquivalente Sauerstoff zur Verfügung standen. Als das zuletzt zugefügte Permanganat fast verbraucht war, wurde der Manganschlamm abgesaugt, mit Aceton gewaschen und mit 400 ccm kaltem Wasser unter Zugabe von Glasperlen geschüttelt; die Glasperlen sollten eine feine Verteilung des Mangandioxyds bewirken. Die nach Absaugen des Mangandioxyds erhaltene gelbe Lösung wurde mit der dem angewandten Kaliumpermanganat äquivalenten Menge n-Schwefelsäure (16,7 ccm) versetzt, wobei sie schwach kongosauer wurde, und dann fünfmal mit Chloroform extrahiert. Dessen Rückstand war ein sauer reagierendes Harz, das jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die Acetonlösung lieferte nach dem Eindampfen 0,85 g Kristalle, die nach dem Lösen in verd. Essigsäure, Kochen mit Tierkohle und Wiederausfällen mit Ammoniak als Ausgangsbase erkannt wurden: Rhomboeder und 6-seitige Blättchen vom Schmp. 100° und 227°. Demnach waren 40% des Ausgangsstoffes zurückgewonnen worden.

N-Methyl-sek.ps-brucin-sulfonsäuren.

2,0 g aus Wasser kristallisiertes N-Methyl-sek.ps-brucin (entsprechend 1,7 g wasserfreier Base) suspendierte ich in 30 ccm Wasser von 60° und leitete Schwefeldioxyd ein, bis eine gelbe Lösung entstanden war. Dann trug ich 5,0 g gefälltes Mangandioxyd ein und setzte bis zu dessen Lösung das Einleiten von Schwefeldioxyd fort. Dabei schieden sich Prismen und Polyeder ab, deren Fällung schließlich durch Kühlung in Eis vervollständigt wurde. Eine kleine Menge erhielt ich noch durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum-Kolben und anschließendes Ansäuern mit verd. Schwefelsäure.

Die gesamte Kristallmenge wurde, da sie manganhaltig war, aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser unter Zusatz von

Tierkohle umgelöst und auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Ich erhielt so 1,6 g derbe Tafeln und Prismen, die die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$: —61,5°/d (2,47% in 2 Mol. Natronlauge) zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag oberhalb 300°; die wäßrige Lösung reagierte gegen Lackmus sauer.

Die 1,6 g wurden fraktioniert kristallisiert:

1. Fraktion: 0,65 g Blättchen, $[\alpha]_D^{20}$: —112,7°/d (2,47% in 2 Mol. NaOH); nach dem Umkristallisieren aus Wasser: $[\alpha]_D^{20}$: —118,6°/d (2,44% in 2 Mol. NaOH); nach nochmaliger Umkristallisation: $[\alpha]_D^{20}: \frac{-1{,}48^\circ \cdot 200}{2{,}46 \cdot d} = -120{,}3^\circ/d$ (2,46% in 2 Mol. NaOH; ½-dm-Rohr), längliche Blättchen, die in rechteckige Tafeln übergehen: Sulfonsäure I.

Verlust bei 100°/15 mm: 12,5%.

$C_{24}H_{28}O_8N_2S$ (504)
Ber. C 57,14; H 5,55
Gef. C 57,15; H 5,40 (Mikro).

2. Fraktion: 0,4 g lange Prismen und quadratische Tafeln, $[\alpha]_D^{20}$: + 10,6°/d (2,45% in 2 Mol. NaOH); nach dem Umkristallisieren aus Wasser: $[\alpha]_D^{20}$: +37,5°/d (2,45% in 2 Mol. NaOH); nach nochmaliger Umkristallisation: $[\alpha]_D^{20}: \frac{+0{,}50^\circ \cdot 200}{2{,}44 \cdot d} = +41{,}0^\circ/d$ (2,44% in 2 Mol. NaOH; ½-dm-Rohr), flache Prismen und quadratische Tafeln: Sulfonsäure II.

Verlust bei 100°/15 mm: 10,2%.

$C_{24}H_{28}O_8N_2S$ (504)
Ber. C 57,14; H 5,55
Gef. C 56,72; H 5,68 (Mikro).

3. Fraktion: 0,45 g feine flache Prismen, $[\alpha]_D^{20}$: —57,4°/d (2,45% in 2 Mol. NaOH); nach der Umkristallisation aus Wasser: $[\alpha]_D^{20}: \frac{-0{,}76^\circ \cdot 200}{2{,}44 \cdot d} = -62{,}3^\circ/d$ (2,44% in 2 Mol. NaOH; ½-dm-Rohr), flache Prismen: Sulfonsäure III (?).

Verlust bei 100°/15 mm: 9,6%.

$C_{24}H_{28}O_8N_2S$ (504)
Ber. C 57,14; H 5,55
Gef. C 56,41; H 5,70 (Mikro).

Da die beschriebene Trennungsmethode für präparative Zwecke wohl kaum in Frage kommt, wurde von weiterer Umkristallisation der einzelnen Anteile abgesehen; immerhin konnte gezeigt werden, daß wie beim Brucin und Strychnin mehrere isomere Sulfonsäuren entstehen, und zwar drei, falls nicht die Sulfonsäure III ein Gemisch von I und II darstellt.

Im Filtrat der ersten (manganhaltigen) Fällung schieden sich im Verlaufe von 48 Stdn. 0,1 g verfilzte Nadeln ab, die jedoch auch nach dem Umkristallisieren aus Wasser stark manganhaltig waren und deshalb nicht weiter untersucht wurden. Deren Mutterlauge wurde mit dem Filtrat der 1,6 g vereinigt und der größte Teil des Mangans durch Ammoniak ausgefällt. Das Filtrat vom Manganschlamm, der alkaloidfrei war, wurde mit verd. Schwefelsäure schwach kongosauer gemacht und auf dem Wasserbade eingeengt. Dabei kristallisierte nur Ammoniumsulfat aus. Um noch etwa vorhandene Ausgangsbase zu isolieren, extrahierte ich ammoniakalisch dreimal mit Chloroform; nach dessen Verdampfen hinterblieb aber nur ein minimaler Rückstand. Die wäßrige Schicht enthielt wahrscheinlich noch geringe Mengen Sulfonsäure, denn mit konz. Salpetersäure trat Rotfärbung ein.

Zur Darstellung des Pseudo-brucins.

Die Aufarbeitung kann dadurch vereinfacht werden, daß man das ps-Brucin direkt aus der Chloroformlösung kristallisieren läßt: 100 g Brucin in 500 ccm Chloroform wurden mit 47,5 g Weinstein, 24 g Kupferhydroxyd und 70 ccm 33-proz. Kalilauge in 1000 ccm Wasser in ein- bis zweimal täglich erneuerter Sauerstoffatmosphäre etwa 8 Tage auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit fand praktisch keine Sauerstoffaufnahme mehr statt. Die Mischung wurde ammoniakalisch gemacht und nach dem Abtrennen der Chloroformschicht noch dreimal mit je 300 ccm Chloroform ausgezogen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destillierte ich das Chloroform bis auf etwa 200 ccm ab. Beim Kühlen in Eis schieden sich bald Kristalle von ps-Brucin ab, die abgesaugt, mit Chloroform und schließlich mit Aceton gewaschen wurden, so daß sie schneeweiße Farbe annahmen. Die stark harzige Mutterlauge wurde mit der Waschflüssigkeit vereinigt, mit der gleichen Menge Aceton versetzt und 24 Stdn. stehengelassen, wodurch ich eine weitere Menge der Base erhielt. Die Gesamtausbeute betrug 32 bis 35 g. Das so erhaltene ps-Brucin zeigte Schmelzpunkte zwischen 240 und 250°;

es enthielt jedoch Chloroform, wie durch Isonitril-Reaktion nachgewiesen wurde; nach der Verlust-Bestimmung bei 120°/15 mm (22,7%) 1 Mol. je Mol. ps-Brucin. Demnach betrug die Gesamtausbeute 24—26% d. Th.

Zur Reinigung wurde die chloroformhaltige Base, die noch kleine Mengen Brucin enthielt, in verd. Essigsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht, durch Ammoniak heiß gefällt und in der Hitze abgesaugt. Die so erhaltenen prismatischen Nadeln zeigten den vorgeschriebenen Schmp. 267—268°.

Ein Versuch, Brucin mit Sauerstoff bei Gegenwart von Manganacetat zu oxydieren, verlief negativ: Ich löste 10 g Brucin in der berechneten Menge 9-n Essigsäure, fügte die Lösung von 2,8 g Manganacetat in 28 ccm Wasser zu und schüttelte 10 Tage in täglich erneuerter Sauerstoffatmosphäre bei 35—40°. Die zum Schluß bräunliche Lösung wurde mit Essigsäure versetzt, darauf ammoniakalisch gemacht und viermal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde von darin suspendiertem Mangandioxyd durch Filtrieren befreit, über Natriumsulfat getrocknet und auf 25 ccm eingeengt. Ich ließ sie 24 Stdn. stehen und destillierte, da sich keine Kristalle abgeschieden hatten, das Chloroform vollständig ab. Es hinterblieb ein Harz, das beim Anreiben mit ½-n Perchlorsäure kristallisierte: 12,2 g rechteckige Täfelchen bzw. flache Prismen vom Schmp. 237—238°, aus deren Lösung durch Ammoniak lange Nadeln vom Schmp. 175—177° des Brucins fielen. Die Ausgangsbase wurde also zu 97% zurückgewonnen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Leuchs, danke ich aufrichtig für seine stete Hilfsbereitschaft und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Ich wurde am 22. November 1916 als Sohn des Oberpostinspektors Reinhold Boit in Berlin-Friedenau geboren. Nach dem Besuch der Volksschule und des Realprogymnasiums in Bernau bei Berlin wurde ich Ostern 1932 in das Reform-Realgymnasium Berlin-Niederschönhausen aufgenommen, wo ich im März 1935 die Reifeprüfung bestand. Im Sommer desselben Jahres leistete ich 6 Monate Arbeitsdienst ab und begann im Wintersemester 1935/36 das Studium der Chemie an der Universität Berlin. Dort legte ich im April 1938 das erste, im Januar 1939 das zweite Chemische Verbandsexamen ab. Anschließend begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Leuchs, dem Direktor des I. Chemischen Instituts der Universität Berlin, meine Doktorarbeit, die ich im Januar 1940 abschließen konnte. Seit dem 1. Januar 1939 bin ich an demselben Institut als Assistent tätig.